Über die niederen Oxyde des Phosphors. I.

Nach Versuchen von K. Weidner.

Mitgeteilt von A. Gutbier.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

A. Michaelis hat in Gemeinschaft mit M. Pitsch[1]) und K. v. Arend[2]) das von Le Verrier[3]) entdeckte und später von B. Reinitzer und H. Goldschmidt[4]), B. Reinitzer[5]), G. Denigès[6]), T. E. Thorpe und A. E. Tutton[7]), C. H. Bothamley und G. R. Thompson[8]), H. Biltz[9]) und A. Stock[10]) bei verschiedenen Reaktionen wieder beobachtete Phosphorsuboxyd P_4O zum ersten Male rein erhalten.

Nach A. Michaelis wird die Verbindung am einfachsten gewonnen durch Zersetzung der dunkelrot gefärbten Lösung von gewöhnlichem Phosphor oder festem Phosphorwasserstoff in wässrig-alkoholischem Alkali mittels verdünnter Säuren und durch Behandlung von unterphosphoriger Säure oder Ammoniumhypophosphit mit wasserentziehenden Mitteln, speziell mit Essigsäureanhydrid. Schon Salzsäure wirkt auf unterphosphorige Säure, namentlich auf deren alkoholische Lösung unter Abscheidung eines dunklen, auch roten Phosphor enthaltenden Niederschlags ein; schneller und unter Bildung reinerer Produkte wirken Säurechloride, wie Acetylchlorid und Phosphortrichlorid.

---

[1]) Ber. **32** (1899), 337; Lieb. Ann. **310** (1900), 45.
[2]) Lieb. Ann. **314** (1901), 259; **325** (1902), 361.
[3]) Ann. Chim. Phys. **65** (1837), 257.
[4]) Ber. **13** (1880), 849.
[5]) Ber. **14** (1881), 1884.
[6]) Bull. Soc. Chim. [3] **2** (1889), 787.
[7]) Chem. News **61** (1890), 212; J. Chem. Soc. **57** (1890), 545.
[8]) Chem. News **62** (1890), 191.
[9]) Ber. **27** (1894), 1258.
[10]) Ber. **36** (1903), 1120.

Unter den letztgenannten Bedingungen treten aber immer Nebenreaktionen auf, die wie A. Michaelis und M. Pitsch[1]) gezeigt haben, zur Bildung von festem Phosphorwasserstoff und dunkelrotem Phosphor führen.

Reines Phosphorsuboxyd haben A. Michaelis und M. Pitsch[2]) auf Umwegen auch aus dem sogen. hydroxylierten festen Phosphorwasserstoff (Oxyphosphorwasserstoff) von B. Franke[3]) sowie aus den von A. Gautier[4]) beschriebenen Produkten P_4OH und P_5H_3O isolieren können.

D. L. Chapman und F. A. Lidbury[5]), die die von A. Michaelis und M. Pitsch ausgeführten Versuche zuerst wiederholten, behaupteten, daß bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf die alkalische Phosphorlösung nur roter Phosphor ausgefällt werde, und H. Burgeß und D. L. Chapman[6]), die nach einer von A. Michaelis und K. v. Arend[7]) ausgeführten Neuuntersuchung das Suboxyd noch einmal studierten, beharrten auf den Angaben von D. L. Chapman und F. A. Lidbury. A. Michaelis und K. v. Arend[8]) haben aber später noch gezeigt, daß das Mittel der gültigen Analysen von H. Burgeß und D. L. Chapman die Existenz des Phosphorsuboxyds P_4O beweist.

A. Besson[9]) hält auf Grund seiner Untersuchungen die Existenz eines Phosphorsuboxyds P_2O für bewiesen und nimmt an, daß das Suboxyd P_4O weiter nichts sei als P_2O mit rotem Phosphor und festem Phosphorwasserstoff verunreinigt.

Nach K. C. Browning[10]) scheint eine Verbindung P_4O unter gewissen Bedingungen existenzfähig zu sein, wird aber seinen Beobachtungen nach bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Natriumhypophosphit nicht gebildet.

---

[1]) Lieb. Ann. **310** (1900), 62.
[2]) Lieb. Ann. **310** (1900), 66.
[3]) J. prakt. Chem. [2] **35** (1887), 341.
[4]) Compt. rend. **76** (1873), 49 und 173.
[5]) J. Chem. Soc. **79** (1901), 1235.
[6]) J. Chem. Soc. **79** (1901), 1235.
[7]) Lieb. Ann. **314** (1901), 259.
[8]) Lieb. Ann. **325** (1902), 361.
[9]) Compt. rend. **124** (1897), 763; **125** (1897), 1032; **132** (1901), 1556; Bull. Soc. Chim. [3] **23** (1900), 582.
[10]) Proc. Chem. Soc. **17** (1901), 243.

Im Verlaufe einer Experimentaluntersuchung über die Konstitution der unterphosphorigen Säure zum Studium des Phosphorsuboxyds geführt, habe ich Herrn K. Weidner zu den im folgenden kurz beschriebenen Versuchen veranlaßt, die, genau nach den Angaben von A. Michaelis und seinen Mitarbeitern ausgeführt, durchaus eine Bestätigung der von diesen Forschern mitgeteilten Resultate bringen.

Experimentelles.

I. Phosphorsuboxyd aus Phosphor.

Gereinigter Phosphor wurde unter Harnstofflösung [1]) granuliert, sorgfältig ausgewaschen, in mehrere kleine Kölbchen verteilt und nach zweimaligem Abspülen mit gewöhnlichem Alkohol mit einer Mischung von 1 Vol. 10 %iger Natronlauge und 2 Vol. Alkohol übergossen.

Die Lösung des Phosphors beginnt alsbald, indem sich von den Kügelchen aus rote Streifen in der Flüssigkeit bilden und letztere beim Umschütteln eine rote Farbe annimmt. Gleichzeitig entwickelt sich stetig und in feinen Bläschen ein nach Phosphorwasserstoff riechendes, diesen aber nur in geringen Mengen enthaltendes Gas, Wasserstoff, der seine Entstehung folgender von A. Michaelis und M. Pitsch angegebenen Gleichung:

$$4\ P + H_2O = P_4O + H_2$$

verdankt und in statu nascendi teilweise in Phosphorwasserstoff übergeführt wird.

Als nach etwa fünf Minuten eine gesättigt rot gefärbte Flüssigkeit erhalten worden war, filtrierte man sie in überschüssige verdünnte Salzsäure ein, während man den Phosphor [2]) von neuem mit dem Lösungsgemisch weiter behandelte, bis man aus den einzelnen in Salzsäure einfiltrierten Flüssigkeiten die gewünschte Menge des Niederschlags erhalten hatte.

---

[1]) Vgl. Böttger, Beiträge **1**, 65; **2**, 127; Blondlot, J. Pharm. [4] **1** (1865), 73; Schiff, Lieb. Ann. **118** (1861), 88.

[2]) Wie schon A. Michaelis angibt, färbt sich der Phosphor bei dieser Behandlung allmählich dunkel und ist schließlich mit einer rötlich gefärbten Schicht überzogen, die die weitere Einwirkung des Alkalis verhindert.

Die grünlich gefärbten, voluminösen Massen wurden auf gehärteten Filtern gesammelt und nach dem Abtropfen der Hauptmenge der Flüssigkeit durch Einstellen in eine Kältemischung zum Gefrieren gebracht. Nach dem Auftauen des Eises fand man ein spezifisch schweres, feines, gelb gefärbtes Pulver vor, das man mit Wasser und dann mit Alkohol schnell auswaschen konnte.

Das Produkt wurde im evakuierten Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur zunächst neben Schwefelsäure, dann neben Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Analysen wurden so ausgeführt, daß man die Substanz in der von A. Michaelis und M. Pitsch[1]) empfohlenen Weise mit Bromwasser oxydierte und das zweimal umgefällte Magnesiumammoniumphosphat glühte. — Die Sauerstoffbestimmungen wurden mit einer einzigen Ausnahme nach dem zweiten von A. Michaelis und M. Pitsch[2]) angegebenen Verfahren — indirekte jodometrische Bestimmung — bewerkstelligt.

Ein auf die geschilderte Weise gewonnenes Präparat wurde mit folgenden Resultaten analysiert:

0,0894 g Sbst.: 0,2870 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,2443 g Sbst.: 0,7870 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,1954 g Sbst.: 0,6298 g $Mg_2P_2O_7$.

P_4O. Ber. P. 88,57. Gef. P. 89,40; 89,71; 89,76.

Zur Reinigung wurde das Präparat, wie alle übrigen, die später analysiert wurden, in eisgekühltem wässrig-alkoholischen Alkali gelöst — die Lösung erfolgte außerordentlich schnell und ohne Gasentwicklung — und die rot gefärbte Flüssigkeit in ebenfalls auf 0° abgekühlte, verdünnte, überschüssige Salzsäure einfiltriert. Der erhaltene grüngefärbte Niederschlag wurde in oben beschriebener Weise weiter behandelt und zur Analyse vorbereitet.

Zum Schlusse lagen immer gelb bis orangerot gefärbte Pulver vor, deren Eigenschaften später beschrieben werden.

Die Analysenresultate für derartig gereinigte Produkte waren u. a. folgende:

0,1968 g Sbst.: 0,6246 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,0496 g Sbst.: 0,1576 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,2117 g Sbst.: 0,6746 g $Mg_2P_2O_7$.

---

[1]) Lieb. Ann. **310** (1900), 67.

[2]) Lieb. Ann. **310** (1900), 70.

0,0334 g Sbst. : 0,00345 g O. — 0,0048 g Sbst. : 0,00056 g O. — 0,0458 g Sbst. : 0,00545 g O.

P_4O. Ber. P. 88,57. Gef. P. 88,38; 88,49; 88,74.
Ber. O. 11,43. Gef. O. 10,33[1]; 11,66; 11,89.

II. Phosphorsuboxyd aus unterphosphoriger Säure.

Je 10 g reine unterphosphorige Säure[2]) (spez. Gew. = 1,46) wurden in 100 g Eisessig gelöst und allmählich mit 100 g Essigsäureanhydrid vermischt. Das Reaktionsgemisch trübte sich nach kurzer Zeit und ging plötzlich unter starker Erhitzung in eine gallertartige, gelb gefärbte Masse über, die man durch Schütteln verflüssigte und dann allmählich in ein bis zwei Liter Eiswasser eingoß. Man goß die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit so vollständig als möglich ab und behandelte den Rückstand in oben beschriebener Weise.

So dargestellte Präparate, wieder gelb bis orangerot gefärbte Pulver, lieferten u. a. folgende Analysenresultate:

0,0214 g Sbst. : 0,0678 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,0282 g Sbst. : 0,0894 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,0396 g Sbst. : 0,1257 g $Mg_2P_2O_7$.

0,0062 g Sbst. : 0,000691 g O. — 0,0052 g Sbst. : 0,00059 g O.

P_4O. Ber. P. 88,57. Gef. P. 88,23; 88,28; 88,40.
Ber. O. 11,43. Gef. O. 11,14; 11,34.

III. Phosphorsuboxyd aus Ammoniumhypophosphit.

Man bereitete reines Ammoniumhypophosphit nach den Angaben von A. Michaelis und K. v. Arend[3]), indem man die eben erwähnte reine unterphosphorige Säure mit wenig überschüssigem Ammoniumkarbonat versetzte, das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfte und den Rückstand aus wenig Wasser umkristallisierte.

30 g des exsikkatortrockenen Salzes wurden in 100 g Eisessig gelöst und allmählich mit 90 g Essigsäureanhydrid

---

[1]) Diese Bestimmung, nach der ersten, von A. Michaelis und M. Pitsch [Lieb. Ann. **310** (1900), 68], ausgearbeiteten Methode bewerkstelligt, ist als mißglückt zu bezeichnen.

[2]) Die käufliche Lösung der Säure (Präparat von Dr. Th. Schuchardt-Görlitz) enthielt Kalksalze und wurde wie folgt gereinigt: Man dampfte die Lösung auf dem Wasserbade ein, versetzte sie mit absolutem Alkohol und viel trocknem Äther, filtrierte von dem Niederschlage ab, destillierte aus dem Filtrate Alkohol und Äther ab und engte die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein.

[3]) Lieb. Ann. **314** (1901), 265.

vermischt. Man leitete die Reaktion in der von A. Michaelis und K. v. Arend[1]) empfohlenen Weise, goß das Reaktionsgemisch schließlich in viel Wasser und behandelte den Niederschlag wie immer.

Bei der Analyse des gelb gefärbten Pulvers wurden folgende Zahlen erhalten:

0,0225 g Sbst.: 0,0714 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,0594 g Sbst.: 0,1885 g $Mg_2P_2O_7$.

P_4O. Ber. P. 88,57. Gef. P. 88,70; 88,34.

IV. Phosphorsuboxyd aus dem sogen. Oxyphosphorwasserstoff von B. Franke[2]).

B. Franke hat angegeben, daß sich das jodwasserstoffsaure Salz $P_4H(OH)HJ$ eines Oxyphosphorwasserstoffs bildet, wenn man 4 At.-Gew. Phosphor und 2 At.-Gew. Jod, beide in Schwefelkohlenstoff gelöst, miteinander reagieren läßt und die nach dem Abkühlen erhaltene, bernsteingelb gefärbte Lösung allmählich und unter ständigem Umschütteln in viel Wasser gießt; hierbei nimmt das Wasser, indem sich der Schwefelkohlenstoff entfärbt, die bernsteingelbe Farbe an und beim Erwärmen der vom Schwefelkohlenstoff abgegossenen Flüssigkeit auf 80° scheidet sich der Oxyphosphorwasserstoff unter Entfärbung der Flüssigkeit in Gestalt gelb gefärbter Flocken aus, die man durch Dekantieren mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion auswäscht und nach schnell erfolgter Filtration über Phosphorpentoxyd im Vakuum trocknet.

Nach B. Franke verläuft die Reaktion nach:

$$1.\quad 2\,P_4J_2 + 9\,H_2O = P_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown H\end{matrix}\cdot HJ$$

und

$$2.\quad P_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown H\end{matrix}\cdot HJ = HJ + P_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown H.\end{matrix}$$

A. Michaelis und M. Pitsch[3]) haben nachgewiesen, daß der von B. Franke beschriebene Oxyphosphorwasserstoff ebensowenig existiert als das Phosphorjodid P_4J_2, aus dem die Verbindung nach B. Franke sich bilden soll. Das Produkt wurde

---

[1]) Lieb. Ann. **314** (1901), 266.

[2]) J. prakt. Chem. [2] **35** (1887), 341.

[3]) Lieb. Ann. **310**, (1900) 66.

vielmehr als nicht ganz reines Phosphorsuboxyd angesprochen, das bei der Behandlung mit wässrig-alkoholischem Alkali reines P_4O lieferte.

Durch folgenden Versuch wurde die Richtigkeit der Angaben von A. Michaelis und M. Pitsch erneut nachgewiesen:

Man löste 31,0 g reinen Phosphor und 63.6 g Jod in Schwefelkohlenstoff in einem trockenen Kolben auf, goß die abgekühlte Lösung in kleinen Portionen in lebhaft bewegtes Eiswasser ein, nahm den entfärbten Schwefelkohlenstoff im Scheidetrichter weg und filtrierte die erhaltene wässrige, gelb gefärbte Flüssigkeit, die man nun erwärmte. Schon bei 40° — bei mehrstündigem Stehenlassen auch bereits bei gewöhnlicher Temperatur — entstand ein gelb gefärbter Niederschlag, der mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen und schließlich im evakuierten Exsikkator zuerst neben Schwefelsäure und endlich neben Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

Die Analysen zweier so erhaltenen Produkte lieferten folgende Zahlen:

0,0068 g Sbst.: 0,0204 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,1430 g Sbst.: 0,4300 g $Mg_2P_2O_7$.

P_4OH_2. Ber. P. 87,31. Gef. P. 83,55; 83,74.

Man löste die Produkte in wässrig-alkoholischer Natronlauge bei 0°, filtrierte die Flüssigkeiten in eiskalte, verdünnte Salzsäure und bereitete den Niederschlag in beschriebener Weise zur Analyse vor.

Eine mit dem rötlichgelb gefärbten Pulver ausgeführte Analyse ergab folgendes Resultat:

0,0338 g Sbst.: 0,1076 g $Mg_2P_2O_7$.

P_4O. Ber. P. 88,57. Gef. P. 88,65.

V. Allgemeines über Phosphorsuboxyd.

Das Phosphorsuboxyd wurde in Gestalt gelb bis orangerot gefärbter Pulver erhalten, deren spez. Gew. — bezogen auf 4° — zwischen 1,910 und 1,920 schwankte.

Die trockenen Substanzen konnten an der Luft erhitzt werden, ohne sich zu entzünden, lieferten bei der Einwirkung von Chlor ein Gemenge von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid und lösten sich in wässrig-alkoholischer Natronlauge

immer schnell und ohne Gasentwicklung zu dunkelrot gefärbten Flüssigkeiten auf, aus denen verdünnte Säuren den ursprünglichen Niederschlag wieder ausschieden, und die sich beim Erwärmen unter Entwicklung von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff entfärbten. Bei der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak wird eine Braunfärbung beobachtet, die an der Luft wieder verschwindet.

Durch diese Untersuchung werden die von A. Michaelis und seinen Mitarbeitern erhaltenen Resultate durchaus bestätigt.

Mit einer eingehenden Nachprüfung der von A. Besson mitgeteilten Befunde bin ich z. Z. noch beschäftigt.

Erlangen, im April 1909.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen

Jahr/Year: 1908

Band/Volume: 40

Autor(en)/Author(s): Gutbier Alexander

Artikel/Article: Über die niederen Oxyde des Phosphors. I. Nach Versuchen von K. Weidner. 176-183