

Ueber die

Constitution des Phosphorigsäureäthylesters

und der

Phosphorigen Säure.

Inaugural-Abhandlung

der hohen philosophischen Facultät der Universität Zürich vorgelegt

von

Carl Zimmermann.

Würzburg.

Druck von Bonitas-Bauer,

1874.

Ueber die

Constitution des Phosphorsäurephosphors

und der

Phosphorigen Säure.

Diese Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Wislicenus gemacht, dem ich hiemit meinen herzlichsten Dank für seine Rathschläge abstatte.

Leipzig, 1871.

Das gegenwärtige Buch ist der Universität Würzburg geschenkt.

1871

Carl Zimmermann

Verlag

Druck von Borchers & Co.

1871

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. J. Wislicenus

dankbarlichst gewidmet

vom

Verfasser.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. J. J. Müller

gebührenlos gemeldet

1877

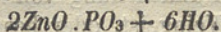
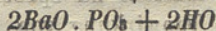
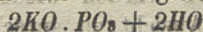
Wien

Ueber die Constitution des Phosphorigsäure-Aethyl-Esters und der Phosphorigen Säure.

I. Einleitung.

Die erste eingehende Untersuchung über die Salze der phosphorigen Säure wurde im Jahre 1828 von *H. Rose*¹⁾ ausgeführt. Er fand, dass dieselben meistens zwei Aequivalente Basis auf ein „Aequivalent“ der Säure, ausserdem aber reselmässig auch noch Wasser enthalten. Neben diesen „normalen“ Salzen stellte er jedoch auch noch einige saure mit nur einem Aequivalent und basische mit mehr als zwei Aequivalenten Basis dar.

Unter den „normalen“ Salzen erhalten z. B. die des Kaliums, Bariums und Zinks nach ihm die folgenden Formeln²⁾



Daraus würde folgen, dass die krystallisirte phosphorige Säure, für welche ihr erster Darsteller *H. Davy* die Zusammensetzung $3HO \cdot PO_3$ gefunden hatte, vielmehr als



aufzufassen wäre.

Ihre nächste ausführliche Bearbeitung fand die phosphorige Säure durch *Ad. Würtz*³⁾ bei Gelegenheit seiner grossen im Jahre 1846 veröffentlichten Arbeiten „über die Säuren des Phosphors“. Indem er im Allgemeinen die Arbeiten *Rose's* betreffs der Zusammensetzungsverhältnisse der phosphorigsauren Salze bestätigte, kam er zu dem Schlusse⁴⁾, dass

1) *Poggend. Ann.* 9, 23.

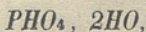
2) Die schiefstehenden Symbole bedeuten die alten sogenannten Aequivalentgewichte.

3) *Annal. der Chem. u. Pharm.* 58, 69.

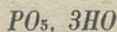
4) Ebendasselbst Seite 50.

„die phosphorige Säure eine Phosphorsäure sei, in welcher ein Aequivalent Sauerstoff durch Wasserstoff vertreten ist“.

Er gab ihr daher die Formel

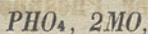


wenn die Phosphorsäure

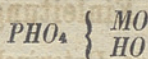


geschrieben wird.

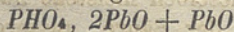
Die neutralen krystallwasserfreien phosphorigsauren Salze entsprechen dann der Formel



die sauren dagegen sind



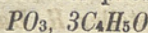
Ausserdem gelang es Würtz ein „basisches“ Bleisalz darzustellen, dessen Zusammensetzung dem Ausdrucke



nahezu entsprechend gefunden wurde.

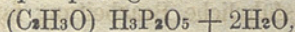
Die phosphorige Säure wurde daraufhin meist als zweibasische Säure angesehen, obgleich *Graham*, der eigentliche Begründer der Lehre von der Basicität der Säuren, sie für dreibasisch hielt.

Erst im Jahre 1854 wurden wieder Thatsachen bekannt, welche für die letztere Ansicht zu sprechen schienen, denn es gelang *Railton*¹⁾ durch Einwirkung von dreifach Chlorphosphor auf ganz wasserfreien Weingeist, oder besser auf Natriumaethylat, den dreibasischen Aethylester der phosphorigen Säure

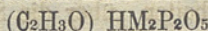


darzustellen und denselben durch Verseifung in Salze der gewöhnlichen phosphorigen Säure umzuwandeln.

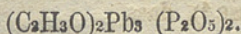
Im Würtz'schen Laboratorium fand im Jahre 1864 *Menschutkin*²⁾ die acetyloxyphosphorige Säure



deren Salze beim Entwässern nach der Formel



zusammengesetzt sind, mit Ausnahme eines dreibasischen Bleisalzes



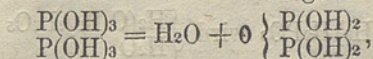
Sie leitet sich von einer pyrophosphorigen Säure



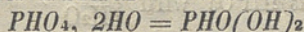
1) *Annalen der Chem. u. Pharm.* 92, 348.

2) *Fbendas.* 133, 317.

ab, welche am einfachsten aus der dreibasischen phosphorigen Säure durch Wasseraustritt entstanden gedacht werden kann,



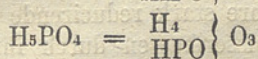
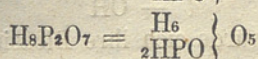
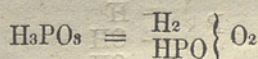
dagegen sich aus der früheren Würtz'schen Formel



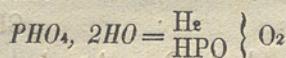
kaum entwickeln lässt.

In den Jahren 1866 und 1867 veröffentlichte *Rammelsberg* ausgedehntere Arbeiten über die phosphorigsauren Salze, um auf Grund derselben zu einem Entscheide über die Constitution der Säure zu gelangen. Er kam dabei zunächst ¹⁾ zu dem Schlusse, dass sich alle trockenen phosphorigsauren Salze auf drei bestimmte Hydrate beziehen lassen.

Nämlich auf



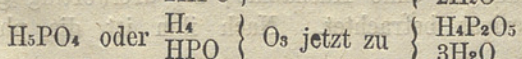
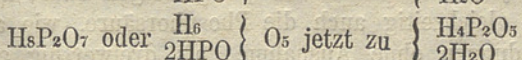
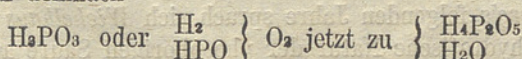
In allen dreien nimmt er also das Radical HPO an, welches sich in der Würtz'schen Formel befindet, wenn man dieselbe in Atomsymbole übersetzt:



In seiner Abhandlung vom Jahre 1867 dagegen entwickelte *Rammelsberg* ²⁾ etwas andere Anschauungen. Nach denselben müssen alle phosphorigsauren Salze von einer und derselben vierbasigen phosphorigen Säure, und zwar der Gesamtformel nach *Menschutkin's* pyrophosphoriger Säure,



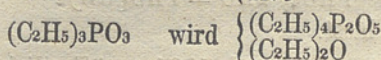
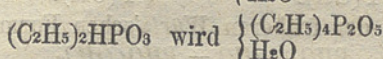
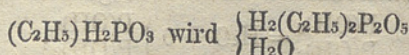
deriviren, welche in den drei früher aufgestellten Categorien von Salzen mit verschiedenen Mengen Wasser verbunden sein sollen. Es würden demnach



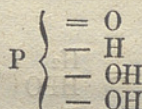
1) Jahresbericht 1866, 117. Journ. f. pract. Chem. 100, 10.

2) Jahresbericht 1867, 141. *Poggend. Ann.* 181, 263 u. 359 u. 132, 481.

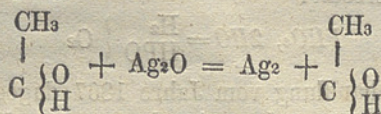
Die Formeln der Ester der phosphorigen Säure modificiren sich demnach folgendermassen:



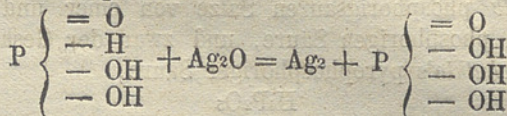
Die letzten Formeln *Rammelsberg's* scheinen von Seiten anderer Chemiker nicht acceptirt worden zu sein, dagegen wurde die phosphorige Säure vielfach, in Uebersetzung des alten *Würtz'schen* Ausdruckes, als fünfwerthig gesättigtes Phosphorderivat betrachtet und



geschrieben. Damit würde sich ihre Bibasicität vollkommen erklären, andererseits ihre stark reducirende Wirkung auf Oxyde der edlen Metalle gewissermassen durch ihre Aldehydnatur begreifen lassen. Die phosphorige Säure wäre demnach der Dittelaldehyd der Phosphorsäure, und ihr Uebergang in diese würde analog dem Vorgange



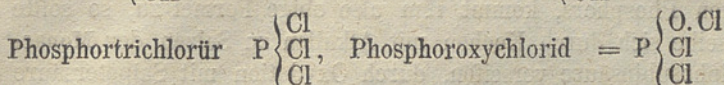
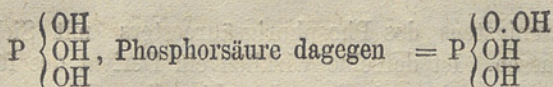
durch die Gleichung



auszudrücken sein.

In dem auf die Veröffentlichung der letzten Arbeiten *Rammelsberg's* folgenden Jahre sprach sich *Wichelhaus* ¹⁾ wieder für die trihydratische Natur der phosphorigen Säure aus, indem er freilich gleichzeitig auch die Phosphorsäure, wie alle Phosphorverbindungen ohne Ausnahme, als dreierwerthig gesättigtes Phosphorderivat betrachtet. Nach ihm ist die phosphorige Säure

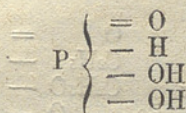
¹⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm., Suppl. 6, 257.



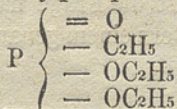
Phosphorpentachlorid dagegen $\text{PCl}_5 + \text{Cl}_2$, also eine sogenannte Molecularverbindung.

Auch die Ansichten von *Wichelhaus* scheinen keine grosse Zustimmung gefunden zu haben, da die von ihm beigebrachten vermeintlichen Beweise für die constante dreiwertige Natur des Phosphors ausnahmslos in Thatsachen bestehen, welche sich ganz ungezwungen, und wohl sogar am einfachsten, auf den fünfwerthigen Phosphor beziehen lassen.

Betreffs der Constitution der phosphorigen Säure sind die Anschauungen auch heute noch unsichere und auseinandergehende, wie vordem. Unter denjenigen Chemikern, welche sogenannte Structurformeln anwenden, d. h. die diesen zu Grunde liegenden Anschauungen theilen, scheint allerdings die modificirte *Würtz'sche* Formel



gegenwärtig die meisten Anhänger — und zwar aus den oben angeführten Gründen — zu finden, wenigstens soweit die Salze der Säure in Betracht kommen. Die daraus folgende Consequenz, den dreibasischen Phosphorigsäure-Aethylester demnach als den Diaethylester der Monoaethylphosphinsäure



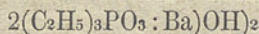
anzusehen, scheint dagegen nicht im gleichen Maasse anerkannt zu werden.

Nachdem *A. W. Hofmann*¹⁾ durch Oxydation der Monalkylphosphine und Dialkylphosphine durch Salpetersäure die betreffenden Phosphinsäuren dargestellt hat, musste sich die Con-

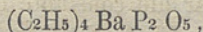
¹⁾ Berichte d. Deutschen Chem. Ges. 5, 101.

stitution wenigstens des Phosphorigsäureesters mit Sicherheit ermitteln lassen. Ist derselbe wirklich ein Derivat des fünfwerthigen Phosphors, kommt ihm also obige Formel zu, so sollte derselbe sich durch Kochen mit Alkalien zu Salzen der Monäthylphosphinsäure verseifen, durch Oxydation mit Salpetersäure sich in Äthylphosphinsäure verwandeln lassen.

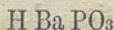
Die Verseifung hat schon *Railton* ausgeführt. Er wandte Barytwasser an und erhielt bei dem Verhältniss



ein krystallisirendes Barium-Salz von der Formel

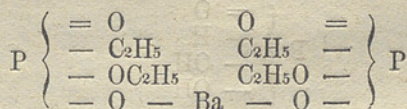


mit der doppelten Barytmenge dagegen ein nicht krystallinisches Salz, welches durch überschüssigen Baryt in ein unlösliches Bariumsalz, vermuthlich



umgewandelt wurde.

Diese Beobachtungen bieten allerdings nicht genügende Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Frage dar, da die erstere Verbindung nur analysirt wurde und noch immer durch die Formel



auszudrücken sein könnte. Indessen spricht gegen diese Annahme immerhin der Verlauf der Einwirkung überschüssigen Bariumhydrates.

Auf Wunsch von Herrn Prof. *Wislicenus* habe ich es daher unternommen, zunächst die Frage nach der Constitution des Phosphorigsäure-Äthylesters einem genaueren Studium zu unterwerfen.

II. Eigene Versuche.

1. Darstellung des neutralen Phosphorigsäure-Äthylesters.

Railton giebt ¹⁾ zur Bereitung des Phosphorigsäure Äthylesters zwei verschiedene Methoden an, deren erste in der Ein-

¹⁾ *Annalen d. Chem. u. Pharm.* 92, 348.

wirkung des Phosphortrichlorürs auf absoluten Alcohol besteht. Das Chlorür wird dem Weingeist, welcher sich in einer durch Kältemischung abgekühlten tubulirten Retorte befindet, durch ein zu capillarer Spitze ausgezogenes Trichterrohr tropfenweise zugesetzt; die Mischung wird hierauf, nachdem die freiwillige Einwirkung vorüber ist, noch einige Zeit lang im Wasserbade erwärmt und, sobald auf diese Weise der grösste Theil des entstandenen Chlorwasserstoffes verjagt ist, destillirt. Der zwischen 140° bis 196° übergehende Antheil wird darauf neuer fractionirter Destillation unterworfen. Das zwischen 188° und 191° Uebergehende ist der Ester.

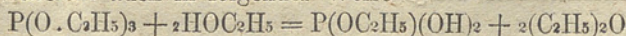
Die Methode scheint *Railton* und *Williamson*, in dessen Laboratorium die Untersuchung ausgeführt wurde, nicht ganz befriedigt zu haben. Sie wurde, um die Verbindung leichter darzustellen, dahin modificirt, dass in einer Retorte zu drei Moleculen Natriumaethylat, welches mit Aethylaether vermischt war, allmählig unter Umschütteln ein Molecul Phosphortrichlorür zugesetzt wurde. Der Aether wurde hierauf im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand in einem Oelbade, dessen Temperatur man auf 240° steigen liess, destillirt. Das letzte Destillat wurde darauf in einer Wasserstoffatmosphäre rectificirt und das bei 188° Uebergehende besonders aufgefangen.

Das so gewonnene Triäethylphosphit beschreibt *Railton* als unangenehm riechende Flüssigkeit von 1,075 specif. Gew., welche in einer Wasserstoffatmosphäre bei 188°, in der Luft bei 191° siedet, sich in Wasser, Alkohol und Aether löst und in Berührung mit der Luft sich allmählig zersetzt.

Nach der ersten *Railton'schen* Methode stellte auch *Wichelhaus* ¹⁾ den Phosphorigsäure-Aethylester dar, und giebt an, bei Anwendung von absolut wasserfreiem Alkohol nahezu die theoretische Ausbeute erhalten zu haben.

Ich muss bekennen, dass keine der erwähnten Verfahrensweisen mich vollständig befriedigt hat. Die Ausbeute fiel — trotz vorsichtigsten Arbeitens mit wasserfreien Materialien — manchmal äusserst gering aus. Ich vermute, dass der gebildete Phosphorigsäureester sich bei höherer Temperatur mit etwa noch vorhandenem Alcohol zu sauren Estern und Aether, z. B. nach der Gleichung

$$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + \text{HOC}_2\text{H}_5 = \text{P}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{OH} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$$
und vielleicht auch in folgender Weise



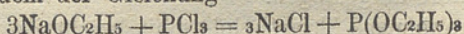
¹⁾ *Annalen d. Chem. u. Pharm.* Suppl. 6, 263.

umsetzt. Die entstandenen sauren Ester zerfallen dann bei stärkerem Erhitzen unter Bildung von Phosphorwasserstoffgas, welches sich manchmal in Strömen entwickelte, und einigemale auch zu Selbstentzündung und Explosionen führte, trotzdem — wie schon gesagt — die Gegenwart von Feuchtigkeit möglichst ausgeschlossen worden war.

Nach vielfachen Versuchen bin ich dazu gelangt, die zweite Methode *Railton's* so zu modificiren, dass bei einigermassen sorgfältiger Arbeit mit Sicherheit auf eine Ausbeute von 65% bis 70% von der theoretischen Menge des Präparates gerechnet werden kann.

Ausser vollkommener Trockenheit aller Apparate und des angewandten Aethyläthers und Reinheit des Phosphortrichlorürs ist es absolut nothwendig, vollkommen krystallalkoholfreies Natriumaethylat anzuwenden.

Das in gewöhnlicher Weise dargestellte vom überflüssigen Alcohol befreite Natriumaethylat muss zu diesem Zwecke bis zu constantem Gewichte auf 180° bis 200° erhitzt werden¹⁾. Nach dem Erkalten in vollkommen trockner Atmosphäre wird es schnell gepulvert, in trockenem stark gekühltem Kolben mit alkohol- und wasserfreiem Aether übergossen und unter stetem Schütteln tropfenweise mit dem der Gleichung



entsprechenden Quantum Phosphortrichlorür vermischt. Nach Beendigung der Einwirkung lässt man den Kolben wohl verschlossen stehen bis das abgeschiedene Chlornatrium sich möglichst zu Boden gesetzt hat und giesst nun die klare aetherische Lösung in eine trockne tubulirte Retorte ab. Der Kochsalzschlamm wird noch einige Male mit etwas reinem Aether durchgeschüttelt und letzterer jedesmal klar in die Retorte abdecantirt. Auf diese Weise entfernt man vor der Destillation leicht das Chlornatrium, aus welchem sich der Phosphorigsäureester nicht nur schwer vollkommen herausdestilliren lässt, mit dem er sich vielmehr unter Umständen — vielleicht veranlasst durch Spuren von Alcohol oder Feuchtigkeit — wirklich umsetzt.

Der Aether wird nun aus dem Wasserbade abdestillirt, während gleichzeitig ein langsamer Strom trockenen Wasserstoffgases den Apparat durchströmt, und zuletzt der Rückstand, im fortdauernden Wasserstoffstrome aus dem Oelbade rectificirt. Das Thermometer steigt dabei fast plötzlich vom Siedepunkte

¹⁾ Geuther u. Scheitz, Zeitschrift f. Chem. 1868, 373.

des Aethers auf 188° und bleibt bei dieser Temperatur constant, bis Alles übergegangen ist.

Natriumaethylat anzuwenden, welches nach völliger Befreiung von gebundenem Krystallalkohol einige Zeit lang — wenn auch in gut verschlossenen Gefässen — aufbewahrt worden ist, ist nicht rathsam. Es wird von demselben doch mit der Zeit etwas Wasser aufgenommen. Trocknet man nachher auch wieder bei 180° bis 200° , so enthält das Präparat doch leicht etwas Natrium-Hydrat, welches Nebenumsetzungen hervorruft.

Das von mir dargestellte Triäthylphosphit hatte vollkommen die von *Railton* angegebenen Eigenschaften. Ich habe es trotzdem nicht unterlassen es zu analysiren, um mich von seiner Reinheit zu überzeugen.

- I. 0,5690 grm. Substanz, im zugeschmolzenen Glasrohre durch starke Salpetersäure bei 180° oxydirt, ergaben 0,3780 grm. Magniumpyrophosphat (0,105478 grm. P).
- II. 0,765 grm. lieferten in derselben Weise behandelt, 0,512 grm. Magniumpyrophosphat (0,142991 grm. P).
- III. 0,2695 grm. lieferten bei der Verbrennung 0,4285 grm. Kohlensäure (0,116864 grm. C) und 0,2240 grm. Wasser (0,024889 grm. H).

Diese Zahlen entsprechen vollkommen der Formel $\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_{15}$:

berechnet			gefunden		
			I.	II.	III.
C ₆	72	43,37	—	—	43,36
H ₁₅	15	9,03	—	—	9,24
P	31	18,67	18,54	18,69	—
O ₃	48	28,93	—	—	—
	166	100,00			

2. Verseifung des Phosphorigsäureesters.

Beim Erwärmen von Phosphorigsäure-Aethylester mit reiner Kalilauge verschwindet der unangenehme Geruch in kurzer Zeit. Die alkalische Salzlösung wurde hierauf mit Essigsäure versetzt, bis sie auch nach dem Kochen noch ganz schwach sauer reagirte. Sie verhielt sich nun durchaus wie die Lösung eines gewöhnlichen phosphorigsauren Salzes, reducirte z. B. massenhaft Silber und Quecksilber aus ihren Salzen.

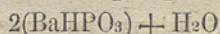
Um die Gegenwart der phosphorigen Säure in dieser Lösung mit voller Sicherheit darzuthun, wurde sie mit Chlor-

barium versetzt und das nach einiger Zeit abgeschiedene Bariumsalz an der Luft getrocknet und darauf analysirt.

0,396 grm. desselben wurden mit Salpetersäure oxydirt, und diese darauf durch Abdampfen mit Salzsäure vollständig entfernt, der Rückstand wurde dann in Wasser gelöst und nach Zusatz von Salzsäure mit Schwefelsäure ausgefällt. Es wurden so 0,4087 grm. Bariumsulfat gewonnen.

Filtrat und Waschwasser wurden darauf stark eingeeengt, mit Ammoniak übersättigt und durch Magnesiamischung die Phosphorsäure ausgefällt. Die Menge des zur Bestimmung gebrachten Magnumpyrophosphates betrug 0,1951 grm.

Die gefundenen Werthe entsprechen durchaus der von allen Untersuchern dem Bariumphosphit gegebenen Formel



Berechnet

Gefunden

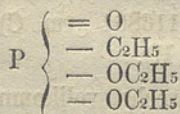
Ba 60,62 pct.

60,68 pct.

P 13,72 pct.

13,76 pct.

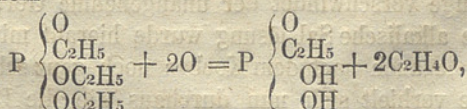
Nach diesem Vorgange des Verseifungsprocesses kann der Phosphorigsäure-Aethylester unmöglich die Formel



haben, da eine solche Verbindung beim Kochen mit Alkalien unbedingt nur in Salze der Aethylphosphinsäure und nicht in solche der phosphorigen Säure übergehen könnte.

3. Oxydation des Phosphorigsäureaethylesters mit Salpetersäure.

Der reine, im Wasserstoffstrome bei 188° siedende Ester wurde nach dem von A. W. Hofmann für die Darstellung von Monomethylphosphinsäure¹⁾ angegebenen, auch für die Bereitung der Monoaethylphosphinsäure²⁾ geltenden Verfahren der Oxydation unterworfen um ihn, wenn er wirklich Diaethylester einer Aethylphosphorigsäure d. h. der Aethylphosphinsäure wäre, in letztere zu verwandeln



¹⁾ Berichte d. D. Chem. Gesellsch. 5, 105.

²⁾ Ebendaselbst 110.

wobei selbstverständlich der gebildete Aldehyd zum grössten Theil in Essigsäure, vielleicht zum Theil auch in andere Oxydationsproducte übergehen musste.

Es wurden zu dem angegebenen Zwecke 25 grm. des Esters allmählig zu starker, wenn auch nicht rauchender Salpetersäure hinzugesetzt. Die Reaktion war eine sehr heftige und musste durch äussere Abkühlung gemässigt werden. Nachdem sie beendet war, wurde erhitzt bis keine rothen Dämpfe mehr entwichen und die Flüssigkeit dann zur Hälfte abdestillirt. In dem Destillate konnte viel Essigsäure nachgewiesen werden.

Die rückständige Flüssigkeit wurde nun auf dem Wasserbade wiederholt, jedesmal nach Zusatz von etwas Wasser, abgedampft bis alle Salpetersäure entwichen war. Beim Erkalten des zuletzt möglichst eingengten Rückstandes schieden sich relativ viele spiessige Krystalle aus, welche — herausgenommen — sich als Oxalsäure auswiesen. Sie wurden in Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und nach starkem Ansäuern mit Essigsäure durch Chlorcalcium ausgefällt. Der Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, gewaschen und bei 150° vollkommen getrocknet. Zwei Calciumbestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. 0,867 grm. hinterliessen nach dem Glühen bei Luftzutritt 0,6803 grm. CaCO_3 .

II. 0,845 grm. ergeben, ebenso behandelt, 0,6630 grm. CaCO_3 .

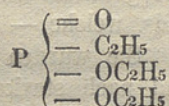
Das Salz enthielt demnach 31,39 und 31,38 pct. Calcium, während sich für ganz wasserfreies Oxalat 31,25 pct. berechnet.

Der von den Oxalsäure-Krystallen getrennte Syrup wurde nun mit Wasser verdünnt und mit Bleioxyd gekocht bis die saure Reaktion verschwunden war. Die gesammelten unlöslichen Bleisalze wurden darauf mit warmer Essigsäure vollkommen ausgezogen, wobei sich aethylphosphinsaures Blei — wenn es vorhanden war — hätte lösen müssen. Die filtrirten essigsauren Auszüge wurden mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, vom Schwefelblei getrennt und auf dem Wasserbade verdunstet. Statt eines beim Erkalten wallrathähnlichen erstarrenden Oeles, der Aethylphosphinsäure, wurde nur eine Spur eines stark sauer reagirenden Syrups erhalten, der nicht erstarrte und nach dem Neutralisiren mit Ammoniak bei Zusatz von Silbersalpeter einen gelben pulverförmigen Niederschlag von Silberphosphat fallen liess. Die Gesammtmenge desselben, auf getrocknetem Filter gesammelt, betrug nur 0,08 grm.

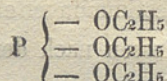
Aethylphosphinsäure hatte sich somit *nicht* gebildet.

Der in Essigsäure unlösliche Bleisalzrückstand war sehr beträchtlich. Er wurde in Wasser suspendirt und durch langes Einleiten von Schwefelwasserstoff vollkommen zerlegt. Das Filtrat hinterliess auf dem Wasserbade eine relativ sehr bedeutende Menge eines stark sauren Syrups, welcher sich durch alle Reaktionen als gewöhnliche Phosphorsäure erkennen liess.

Die Oxydation hatte demnach ebensowohl alle Aethylgruppen als auch den Phosphor des angewendeten Esters erfasst. Die Annahme, es könnte vielleicht Aethylphosphinsäure als intermediäres Produkt entstanden und erst später weiter oxydirt worden sein, ist angesichts der von *A. W. Hofmann* ermittelten Eigenschaften der Phosphinsäuren absolut unzulässig. Damit aber ist der Beweis geliefert, dass dem Phosphorigsäureaethylester unmöglich die Formel



zukommen kann, er vielmehr als Oxyaethylderivat des dreiwertigen Phosphors



aufzufassen ist.

4. Oxydation des Phosphorigsäure-Aethylesters durch Atmosphärsauerstoff.

Eine weitere wichtige Bestätigung der letztern Constitutionsformel lieferte die directe Ueberführbarkeit des Triäethylphosphites in Triäethylphosphat durch Aufnahme von gewöhnlichem Sauerstoff. Die Absorption des letzteren konnte in ihrem Verlaufe durch häufige Ermittlung der Gewichtszunahme genau constatirt werden.

Ein langhalsiges Kölbchen wurde durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen, in welchen zwei Gasleitungsröhren eingesetzt waren. Durch Ueberschieben von mit Glasstäbchen verschlossenen Kautschukröhren konnten dieselben vollständig abgesperrt werden. In das Kölbchen wurde 5,4287 grm. reiner Phosphorigsäureaethylester eingebracht, die Luft durch reines und trockenes Sauerstoffgas ersetzt und nach dem Verschliessen der Gasleitungsröhren gewogen. Das Gewicht des gefüllten Apparates betrug 52,6631 grm.

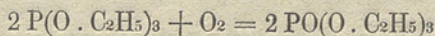
Am nächsten Tage schon war Verminderung des innern Druckes deutlich bemerkbar und es wurde nach dem Zulassen neuen Sauerstoffes eine Gewichtsvermehrung um 0,0082 grm. constatirt. In der Folge wurde meist täglich der aufgenommene Sauerstoff ersetzt und dann das Gewicht des Apparates bestimmt. Zur Charakterisirung des Vorganges gebe ich in Folgendem die Wägungen nach Zwischenräumen von je zehn Tagen an.

Beginn des Versuches am

Datum	Gewicht	Zunahme
12. Novbr. 1873	52,6631 grm.	0,0082 grm. in 1 Tage
13. " "	52,6713 "	
23. " "	52,7605 "	0,0892 grm. in 10 Tagen
3. Dezbr. "	52,8348 "	
13. " "	52,9217 "	0,0743 grm. dto.
23. " "	53,0046 "	
2. Januar 1874	53,0269 "	0,0829 grm. dto.
12. " "	53,0986 "	
22. " "	53,1578 "	0,0223 grm. dto.
		0,0817 grm. dto.
		0,0592 grm. dto.

Am 24. Januar betrug das Gewicht 53,1615 grm. und nahm nun auch nach mehreren Tagen nicht mehr zu. Zwischen dem 23. Dezember und dem 2. Januar war die Gewichtszunahme jedenfalls deshalb so gering ausgefallen, weil während der Woche zwischen Weihnachten und Neujahr das Zimmer nur selten geheizt worden war.

Die Gesamtgewichtszunahme der 5,4287 grm. Phosphorsäureester betrug somit 0,4984 grm.; sie hätte nach der Gleichung



0,5232 grm. betragen sollen. Wahrscheinlich war während der langen Dauer des Versuches und des öfters wiederholten, wenn auch kurzen Durchleitens von Sauerstoffgas durch das Kölbchen etwas Ester verdunstet. Immerhin kommt die gefundene Zahl der theoretischen sehr nahe.

Mit dem Ester war eine vollständige Umwandlung vor sich gegangen. Der unangenehme Geruch war vollkommen verschwunden. Bei der Destillation zeigte das Thermometer, als es von den Dämpfen erreicht wurde, 204°, stieg aber schnell auf 214°, bei welcher Temperatur fast die ganze Menge übergang.

Wichelhaus giebt den Siedepunkt des Phosphorsäureesters zu 203° an, Limpricht¹⁾ dagegen fand ihn bei 215° , ebenso auch Carius.²⁾

Um die Identität des oxydirten Phosphorigsäure-Aethyl-esters mit dem Phosphorsäureester über allen Zweifel hinaus festzustellen, wurde das bei 214° übergehende Präparat analysirt und ergab dabei folgende Zahlen:

- I. 0,902 grm. Substanz, im verschlossenen Rohre durch Natronlauge verseift, gaben 0,5490 grm. Magniumpyrophosphat (0,153324 grm. P).
- II. 0,676 grm. Substanz, auf dieselbe Weise behandelt, lieferten 0,418 grm. Magniumpyrophosphat (0,116739 grm. P).
- III. 0,222 grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,322 grm. Kohlensäure (0,087818 grm. C) und 0,168 grm. Wasser (0,018667 grm. H).

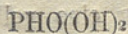
Diese Ergebnisse entsprechen vollkommen der Formel $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

berechnet			gefunden		
			I.	II.	III.
P	31	17,03	17,00	17,27	—
C ₆	72	39,59	—	—	39,56
H ₁₅	15	8,22	—	—	8,41
O ₄	64	35,16	—	—	—
	182	100,00			

Triäthylphosphit wird demnach bei gewöhnlicher Temperatur allmählig in Triäthylphosphat umgewandelt und kann daher unmöglich Aethylphosphorigsäureester, d. h. Aethylphosphinsäureester sein.

5. Verhalten des Phosphorigsäure-Esters bei höherer Temperatur.

Wie bekannt, zerfällt die phosphorige Säure schon bei mässigem Erhitzen in Phosphorsäure und reines Phosphorwasserstoffgas. Diese Reaktion scheint in gewissem Grade für die Formel



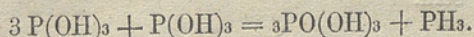
1) Annalen d. Chem. u. Pharm. 134, 347.

2) Annalen d. Chem. und Pharm. 137, 121.

zu sprechen, da nach ihr die phosphorige Säure theilweise schon ein Phosphorhydrür ist; sie lässt sich indessen eben so gut auch aus der Formel

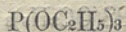


erklären.

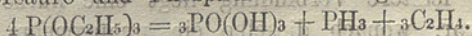


Immerhin ist zuzugeben, dass der Phosphorigsäure-Aethylester sich bei der trockenen Destillation verschieden verhalten kann, je nachdem er sich von fünfwerthigem oder dreierwerthigem Phosphor ableitet.

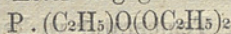
Die Aethylester zersetzen sich meist bei höherer Temperatur in die Säure und Aethylen. Es könnte demnach aus



neben Aethylen die phosphorige Säure entstehen, welche weiter zu Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas zerfallen würde,



Entspräche der Ester dagegen der Formel

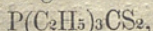


so könnte er bei höherer Temperatur neben Phosphorsäureester, resp. Phosphorsäure und Aethylen, möglicherweise Triäthylphosphin bilden.

Obleich dem Versuche wirkliche Beweiskraft nicht ausgesprochen werden kann, da auch andere als die erwähnten Vorgänge denkbar wären, so hielt ich es doch nicht für ganz überflüssig ihn anzustellen.

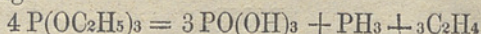
In einem zugeschmolzenen Glasrohre wurden 5 grm. $(C_2H_5)_3PO_3$ zehn Stunden lang auf 250° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich ein ausserordentlich starker Druck, trotzdem dasselbe durch Eis abgekühlt war. Das entweichende, stark nach Phosphorwasserstoffgas riechende Gas wurde durch Silbernitratlösung geleitet und brachte darin eine starke schwarze Fällung hervor. Ein grosser Theil desselben ging indessen unabsorbirt hindurch.

Der im Rohre bleibende Rückstand war höchst zähflüssig. Beim Erhitzen ging nichts Flüssiges über und in vorgelegter ätherischer Schwefelkohlenstofflösung entstand keine Spur der charakteristischen Verbindung



so dass Triäthylphosphin jedenfalls nicht entstanden war. Der zähe Rückstand löste sich in Wasser, fällte Silbernitratlösung gelb, brachte aber unter keinen Umständen Silberreduktion hervor.

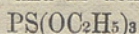
Er bestand daher augenscheinlich wesentlich aus gewöhnlicher Phosphorsäure. Der Process scheint also wirklich nach der Gleichung



verlaufen zu sein.

6. Einwirkung des Schwefels auf Phosphorigsäureester.

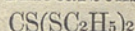
Der Phosphorigsäureester konnte möglicherweise sich zu Schwefel analog wie zu Atmosphärsauerstoff verhalten, d. h. direkt ein Atom Schwefel binden und in den Ester



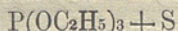
übergehen.

Ueber letztere Verbindung liegt eine kurze Notiz von *Chevrier*¹⁾ vor, wonach dieselbe ein unangenehm riechendes, nicht unersetzt destillirbares Oel sein soll.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Phosphorigsäureester und Schwefel nicht merkbar auf einander ein, erhitzt man dagegen im Wasserbade, so macht sich bald ein höchst unangenehmer Geruch, welcher dem des Thiocarbonsäureesters



sehr ähnlich ist, bemerkbar. Auch durch sehr langes Verweilen bei dieser Temperatur lässt sich der Process nicht vollenden und die grösste Menge des nach dem Verhältnisse

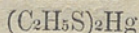


zugewetzten Schwefels bleibt unverändert.

Erst beim weitem Erhitzen bis über den Schmelzpunkt des Schwefels hinaus, wird derselbe vollständig gelöst, gleichzeitig aber destillirt eine wasserhelle, leicht bewegliche, nach Diaethylsulfid riechende Flüssigkeit über, während im Kölbchen ein zähflüssiger Rückstand hinterbleibt. Bei der Rectification ging das Destillat fast vollständig bei 55° über. Dasselbe ist indessen kein einfacher chemischer Körper, sondern ein Gemenge von Mercaptan mit Diaethylsulfid. Seine alkoholische Lösung wurde erwärmt und mit Quecksilberoxyd geschüttelt, so lange sich von letzterem etwas löste und dann von dem Quecksilberoxydüberschusse abgegossen. Beim Erkalten schieden sich glänzende, leicht schmelzende Blättchen ab, welche durchaus dem Mercuridithioaethylat ähnelten.

1) Jahresbericht 1869, 343. Zeitschr. f. Chem. 1869, 413.

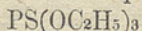
0,2200 grm. desselben wurden in Alkohol gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das abgeschiedene Quecksilbersulfid wurde auf bei 105° getrocknetem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Seine Menge betrug 0,1564 grm. Es ergibt sich somit ein Quecksilbergehalt von 0,134828 grm. oder 61,27 pct. während die Formel



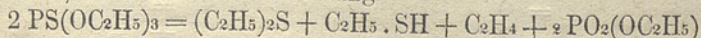
62,11 pct. erfordert. Die gefundene Zahl stimmt allerdings mit der Theorie nicht ganz überein, kommt ihr jedoch — bei der geringen Menge verwendbarer Substanz, welche eine Reinigung durch Umkrystallisiren nicht zuliess — so weit nahe, dass kein Zweifel an der Gegenwart des Aethylmercaptans im Destillationsproducte obwalten kann.

Die von den Krystallen getrennte, stark nach Diaethylsulfid riechende Mutterlauge gab auf Zusatz alkoholischer Quecksilberchloridlösung noch einen schweren, in heissem Alcohol sehr wenig löslichen Niederschlag, welcher durchaus der aus Thioaether entstehenden Verbindung glich. Die Quantität fiel indessen zu gering aus, um eine zuverlässige Quecksilberbestimmung damit wagen zu können.

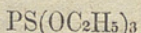
Bei der Einwirkung des Schwefels auf Phosphorigsäureester unter dem Einflusse höherer Temperatur ist es daher unmöglich, den Trioxyaethylester des Thiophosphoryls



zu erhalten, da die Einwirkung erst bei Temperaturen abläuft, welche die erwartete Verbindung zersetzen. Möglicherweise bildet sich diese anfangs doch, zerfällt aber bei der angewendeten Temperatur, etwa nach der Gleichung



Ich behalte mir vor, nicht nur diese Zersetzung näher zu studiren, sondern auch noch weitere Versuche zur Darstellung des Esters



vorzunehmen, und zwar zu diesem Zwecke zunächst die Einwirkung von schon bei gewöhnlicher Temperatur Schwefel abgebenden Verbindungen, z. B. Wasserstoffsupersulfid, auf Phosphorigsäureester zu untersuchen.

7. Versuch zur Darstellung eines dreibasischen Alkalisalzes der phosphorigen Säure.

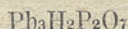
Wenn man bedenkt, dass die gewöhnliche Phosphorsäure beim Zusammentreffen mit kohlensauren Salzen nur zwei ihrer

drei Hydroxylwasserstoffatome durch Metalle vertreten lässt, gegenüber den Carbonaten sich demnach wie eine zweibasische Säure verhält, so kann es nicht auffallen, dass die sauerstoffärmere phosphorige Säure, selbst wenn sie drei Hydroxylgruppen enthält, noch weniger deutliche Tribasicität besitzt. Jedenfalls müssten dreibasische Salze

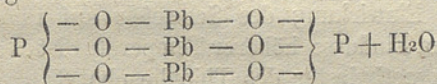


noch viel leichter, als dies bei der Phosphorsäure geschieht, in zweibasische übergeführt werden. Was bei letzterer durch Kohlensäure geschieht, könnte möglicherweise bei der phosphorigen Säure schon durch Wasser bewerkstelligt werden, wenn das betreffende basische Hydrat darin löslich ist.

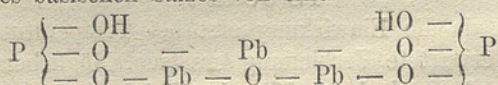
Die schon dargestellten „basischen“ Salze der phosphorigen Säure, namentlich das *Würtz'sche* Bleisalz, können leider für den Nachweis der Tribasicität der phosphorigen Säure nicht benutzt werden, da das bivalente Blei ausserordentlich leicht wirklich basische Salze liefert. Die von *Würtz* dem Bleisalz gegebene Molecularformel



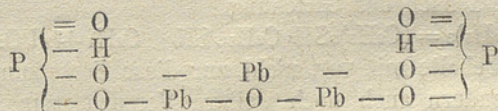
kann vorläufig ebensowohl die eines neutralen Phosphites



als die eines basischen Salzes von einer der Structurformeln



oder



sein.

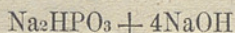
Die Frage, ob die phosphorige Säure bei Gegenwart eines Ueberschusses stark basischer Hydrate wirklich dreibasisch wirken könne oder nicht, erfordert den Nachweis der Möglichkeit oder Unmöglichkeit der Darstellbarkeit von Salzen mit drei Atomen einwerthiger Metalle.

Bei der ausserordentlich schweren Krystallisirbarkeit der zweibasischen Alkalisalze der phosphorigen Säure ist ähnliches Verhalten etwaiger dreibasischer Salze fast mit Sicherheit zu erwarten und die Reingewinnung solcher in krystallinischem Zustande wahrscheinlich nicht ausführbar.

Geleitet von den oben mitgetheilten Erwägungen empfahl mir Herr Prof. *Wislicenus* ein Verfahren zur Constatirung der Existenz dreibasischer Alkaliphosphate, welches in der That zu dem vermutheten Resultate führte.

Reine krystallisirte phosphorige Säure wurde zunächst mit reinem Natriumhydrat, welches in Alkohol vollkommen löslich war, bis zu schwach alkalischer Reaktion versetzt. Es wurde auf diesem Wege das zweibasische, in Alkohol lösliche Natriumphosphit Na_2HPO_3 erhalten und diesem nun noch die doppelte Menge Natriumhydrat in ganz concentrirter wässriger Lösung hinzugesetzt.

Der nach dem Verhältnisse



gemischten concentrirten Lösung wurde nach zweistündigem Stehen allmählig absoluter Alkohol unter Umrühren hinzugefügt. Es schied sich ein zäher Syrup aus, über welchem eine stark alkalisch reagirende alkoholische Flüssigkeit stand. Letztere wurde abgossen und der Syrup noch mehrmals mit neuen Portionen absoluten Alkohols durchgearbeitet, bis derselbe nur noch sehr schwach alkalische Reaktion zeigte. Er wurde darauf über Schwefelsäure in das Vacuum gebracht. Selbst nach mehreren Monaten war keine erkennbare Krystallisation eingetreten. Auf Reindarstellung des abgeschiedenen, sehr stark alkalisch reagirenden Salzes musste ich daher verzichten und mich damit begnügen, in dem steifen Syrup, der zwar noch Wasser enthielt, aber kaum mehr abgab, das Verhältniss zwischen Phosphor und Natrium zu ermitteln.

Es wurde zu diesem Zwecke jedesmal eine beliebige Menge mit Salpetersäure oxydirt, nach Beendigung der durch massenhafte Entwicklung rother Dämpfe charakterisirten Reaktion die Phosphorsäure durch Magnesiamischung und Ammoniak ausgefällt und das Ammon-Magniumphosphat unter den gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln gesammelt und als Magniumpyrophosphat gewogen. Die Filtrate und Waschwasser wurden darauf verdampft, alle Ammonsalze verjagt, aus der wässrigen Lösung des Glührückstandes mit Baryt die Magnesia in gewöhnlicher Weise entfernt und das Filtrat durch Ammoncarbonat vom Baryt befreit. Die bleibende Lösung wurde darauf zur Trockne gebracht, vorhandene Ammonsalze durch Glühen entfernt, und über dem Rückstande Schwefelsäure abgeraucht. Das beim Glühen zurückbleibende Natriumsulfat wurde gewogen.

Auf diese Weise wurden folgende Zahlen erhalten:

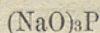
- 1) eine Portion des Salzes ergab 1,1458 grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und 2,1935 grm. Na_2SO_4 oder

	P	Na
	0,319991 grm.	0,710556 grm.
die Atomzahlquotienten	0,0103	0,0296
das Atomverhältniss	1 :	2,87

- 2) eine andere Portion lieferte 0,7636 grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und 1,4690 grm. Na_2SO_4 oder

	P	Na
	0,213257 grm.	0,475873 grm.
die Atomzahlquotienten	0,00688	0,0207
das Atomverhältniss	1 :	3,01

Das Verhältniss zwischen Phosphor und Metall ist demnach das erwartete 1 : 3. Da die Lösung des Salzes Silber und Quecksilber aus ihren Lösungen massenhafte reducirt, so ist durch vorstehend mitgetheilte Versuche die Existenz eines Trinatriumphosphites Na_3PO_3 d. h.



wohl als bewiesen anzusehen.

