

**225. A. Geuther und A. Michaelis: Ueber ein neues Phosphoroxychlorid, das Pyrophosphorsäurechlorid.**

(Eingegangen am 14. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

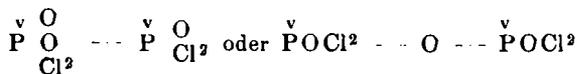
Von den Chloriden der 3 Phosphorsäuren hat man bisher nur das der gewöhnlichen Phosphorsäure, das Phosphoroxychlorid  $\text{POCl}_3$  gekannt, unbekannt ist das Chlorid der Metaphosphorsäure:  $\text{PO}^2\text{Cl}$  und war das der Pyrophosphorsäure:  $\text{P}^2\text{O}^3\text{Cl}^4$ . Es ist uns gelungen eine Verbindung von der Zusammensetzung des Letzten darzustellen, die wir als Pyrophosphorsäurechlorid bezeichnen wollen. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von Salpetrig-Salpetersäureanhydrid (sog. Untersalpetersäure) oder Salpetrigsäureanhydrid auf Phosphortrichlorid.

Um es darzustellen verfährt man am Besten auf die Weise, dass man die Dämpfe von sog. Untersalpetersäure, welche man sich vorher durch Erhitzen von Bleinitrat flüssig dargestellt hat, langsam zu stark abgekühltem, überschüssigem Phosphortrichlorid treten lässt in der Art, dass man das Kölbchen, worin das flüssige Anhydrid sich befindet, in Wasser von  $30^\circ$  setzt, während der Cylinder mit dem Phosphortrichlorid durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz umgeben ist. Der Letztere ist durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen, welcher das über dem Phosphortrichlorid endigende Zuleitungsrohr und ein Ableitungsrohr trägt. Auf 20 Grm. Untersalpetersäure wendet man 100 Grm. Phosphortrichlorid an. Die Einwirkung findet sofort statt, es entwickeln sich Gase, von denen ein Theil zu einer rothen Flüssigkeit condensirt werden kann, die sich wieder bei gewöhnlicher Temperatur in orangegelben Dampf verwandelt und mit wenig Wasser in Salzsäure und salpetrige Säure zersetzt wird, also  $\text{NOCl}$  ist, während ein anderer Theil nicht condensirbar ist und aus Stickstoff mit etwas Stickoxyd besteht. Das Phosphortrichlorid wird roth gefärbt, indem ein Theil des Salpetrigsäurechlorids bei ihm verbleibt, während sich gleichzeitig Phosphorsäureanhydrid ausscheidet. Nachdem alles Salpetrig-Salpetersäureanhydrid zudestillirt worden ist, wird der Cylinder aus der Kältemischung genommen und mit lauwarmem Wasser umgeben, um das Salpetrigsäurechlorid abzudestilliren. Darauf wird sein Inhalt in einem Destillationsgefäss rectificirt. Zuerst destillirt viel unverändertes  $\text{PCl}_3$ , darauf zwischen  $105^\circ$  und  $110^\circ$  eine gleichfalls beträchtliche Menge von  $\text{POCl}_3$ , während zuletzt der Siedepunkt rasch auf  $200^\circ$  steigt, von wo an bis  $230^\circ$  die neue Verbindung übergeht. Es ist zu empfehlen, sich erst durch wiederholte Darstellungen eine grössere Menge derselben zu bereiten, ehe man zu ihrer weiteren Reinigung durch Rectification schreitet. Aus 350 Grm. Phosphortrichlorid wurden durch so oft wiederholte Einwirkungen, bis Phosphortrichlorid nicht mehr vorhanden war, erhalten: 232 Grm. gewöhnliches Phosphoroxychlorid und nur 40 Grm., d. i. 11,4 % Pyrophosphorsäurechlorid.

Man kann, wie oben erwähnt, auch an Stelle des Salpetrig-Salpetersäureanhydrids die getrockneten Dämpfe des Salpetrigsäureanhydrids anwenden, wie man sie mit Kohlensäure gemischt bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke erhält. Man wendet dann am Besten auf 100 Grm. Phosphortrichlorid: 30 Grm. Stärke und 180 Grm. Salpetersäure an, rectificirt dann das Product und leitet zu dem unter 100° Siedendem die dem angegebenen Verhältniss entsprechende Menge neuer Dämpfe. Auf diese Weise wurden aus 200 Grm. Phosphortrichlorid 20 Grm. des Pyrophosphorsäurechlorids, also nur 10% erhalten, verhältnissmässig auch weniger  $\text{POCl}_3$ , dagegen mehr  $\text{P}^2\text{O}^5$ . Da die Einwirkung hierbei nicht so lebhaft ist, offenbar weil das Salpetrigsäureanhydrid mit Kohlensäureanhydrid verdünnt ist, so braucht man nur mit kaltem Wasser zu kühlen.

Das auf eine dieser Weisen dargestellte hochsiedende Product destillirt bei der Rectification zwischen 210 und 215° über, hat die Zusammensetzung:  $\text{P}^2\text{O}^3\text{Cl}^4$  und kann also als das Chlorid der Pyrophosphorsäure angesehen werden. Es stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche sich nicht völlig unzersetzt destilliren lässt, indem dabei stets ein Theil in gewöhnliches Phosphoroxychlorid und in Phosphorsäureanhydrid zerfällt nach der Gleichung:  $3\text{P}^2\text{O}^3\text{Cl}^4 = 4\text{POCl}^3 + \text{P}^2\text{O}^5$ . Die Dämpfe desselben rauchen an der Luft wie die von Schwefelsäureanhydrid und verkohlen den Kork. Sein spezifisches Gewicht ist 1,58 bei +7°. Unter den Umständen, unter welchen gewöhnliches Phosphoroxychlorid krystallisirt (siehe die folgende Mittheilung), bleibt es flüssig. Mit Wasser zersetzt es sich sofort unter Wärmeentwicklung, ohne vorher darin tropfenförmig unterzusinken, wie es das gewöhnliche Phosphoroxychlorid thut. Die dabei entstehenden Zersetzungsproducte sind Salzsäure und gewöhnliche Phosphorsäure. Letztere kann in reicher Menge sofort nach der Zersetzung, auch wenn dabei jede Erwärmung durch Abkühlen und langsamen Zusatz des Chlorids zu viel Wasser vermieden worden ist, durch Argentinitrat und Magnesiumlösung nachgewiesen werden.

Die rationelle Formel dieses neuen Phosphoroxychlorids ist:

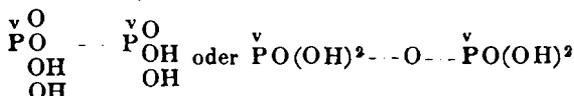


d. h. die 2monovalenten Gruppen  $\text{POCl}^2$  werden durch 1 Atom divalenten Sauerstoff zusammengehalten. Dies beweisen die Producte, welche entstehen, wenn an Stelle dieses 1 Atoms Sauerstoff monovalente Elemente oder Gruppen treten, wie es bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid, Phosphorpentabromid und Alkohol auf dasselbe geschieht. In ersterem Falle entsteht nämlich nur gewöhnliches Phosphoroxychlorid nach der Gleichung:  $\text{P}^2\text{O}^3\text{Cl}^4 + \text{PCl}^5 = 3\text{POCl}^3$ , in anderem Falle Phosphoroxybromid und Phosphoroxybromchlorid

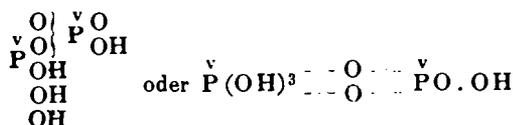
nach der Gleichung:  $P^2O^3Cl^4 + PBr^5 = 2POBrCl^2 + POBr^3$  und in letztem Falle Aethylphosphorsäurechlorid, von dem ein Theil durch gleichzeitig mitentstehendes Wasser sofort in Aetherphosphorsäure und Salzsäure zerfällt:



Wenn also an Stelle des den Zusammenhang bedingenden 1 Atoms Sauerstoff 2 Atome monovalenter Elemente oder Gruppen treten, so zerfällt die Verbindung und liefert nur Abkömmlinge der gewöhnlichen Phosphorsäure. Das nälaliche ist auch der Fall, wenn Wasser darauf einwirkt, wobei, wie oben bemerkt, sofort grosse Mengen von gewöhnlicher Phosphorsäure nachzuweisen sind und wie es scheint gar keine Pyrophosphorsäure gebildet wird. Man kann dies in der leichten Veränderlichkeit einer wässrigen Pyrophosphorsäurelösung begründet finden, wenn überhaupt dieser letzteren Säure nicht eine andere Constitution zukommt, als sie durch die Formel:



ausgedrückt wird. Eine solch andere, weniger symetrische Constitution wird durch die Formel:



wiedergegeben, wonach die Pyrophosphorsäure nicht der Abkömmling einer Trihydroxy-Phosphorsäure wäre, sondern der einer Perhydroxy-Phosphorsäure, in welcher 2 Atome Hydroxylwasserstoff durch die divalente Gruppe  $PO \cdot OH$  ersetzt sind, oder mit andern Worten, es wären dann in ihr zwei verschiedene divalente Gruppen vorhanden, welche durch 2 Atome Sauerstoff zusammengehalten werden. Das Chlorid einer so constituirten Säure müsste natürlich auch eine andere Constitution als das von uns dargestellte haben. Vorläufig liegen noch nicht genügende Anhaltspunkte vor, um diese Frage entscheiden zu können.

Die Darstellung eines dem Pyrophosphorsäurechlorid analogen Bromids durch Einwirkung von  $N^2O^4$  oder  $N^2O^3$  auf  $PBr^3$  gelang nicht, es entstanden nur gewöhnliches Phosphoroxybromid und Phosphorsäureanhydrid.