

457. Arthur Rosenheim und Max Pritze: Über die Molekulargröße und die Hydrate der Unterphosphorsäure.

(Eingeg. am 22. Juli 1908; vorgetr. in d. Sitzg. v. 27. Juli v. Hrn. A. Rosenheim.)

Vor ungefähr zwei Jahren erhielten Rosenheim, Stadler und Jacobsohn¹⁾ bei einer Untersuchung der Unterphosphorsäure aus ebullioskopischen Bestimmungen des Methylesters Werte, die für die Säure zu der Formel H_2PO_3 führten, nach der alsdann dieselbe als eine Verbindung des vierwertigen Phosphors anzusprechen wäre. Zu derselben Zeit kamen N. Parravano und C. Marini²⁾ aus Messungen der Leitfähigkeiten wäßriger Hypophosphatlösungen und ihrer Komplexverbindungen mit Molybdänsäure und Wolframsäure zu gerade der entgegengesetzten Folgerung, daß nämlich die Säure und ihre Derivate durch die bisher angenommene Formel $H_4P_2O_6$ ausgedrückt werden müsse. Gestützt wird diese Annahme noch dadurch, wie N. Parravano dem einen von uns brieflich mitteilte, daß nach Messungen von Duset Natriumhypophosphate und Natriumpyrophosphate isomorph krystallisieren, nämlich sowohl die Salze $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ und $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$, wie $Na_4P_3O_6 \cdot 10H_2O$ und $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ ³⁾.

Der Widerspruch dieser verschiedenen Beobachtungen veranlaßte uns, die früheren ebullioskopischen Bestimmungen zu kontrollieren und vor allem nochmals die Hypophosphorsäureester mit den Pyrophosphorsäureestern sowohl analytisch wie in Bezug auf die Molekulargröße exakt zu vergleichen.

Die Hypophosphorsäureester wurden, wie in der früheren Mitteilung angegeben, durch Behandlung von Silberhypophosphat mit Jodalkyl dargestellt. Die Ausbeute an den Estern läßt sich verbessern, wenn man das ausgeschiedene und mit Äther ausgewaschene Silberjodid noch längere Zeit mit Äther im Soxhlet extrahiert, da die Ester dem Silbersalz merkwürdig stark anhaften. Die Schwierigkeit der Reinigung der Ester wird durch Unmöglichkeit, sie selbst in starkem Vakuum unzersetzt zu destillieren, hervorgerufen. Sie wurden daher nur durch längeres Stehen über Schwefelsäure und Paraffin im Vakuum getrocknet und der Grad ihrer Reinheit durch fortlaufende Ana-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2837 [1906].

²⁾ Atti R. Acad. dei Lincei [5] **15**, II, 203, 305; Gazz. chim. Ital. **37**, II, 268.

³⁾ Nach einer privaten Mitteilung von Bruni (Padua) an Parravano.

lysen kontrolliert. Es gelang, im Gegensatz zu den früheren Versuchen dieses Mal auch den Äthylester zu erhalten. Dieser ist jedoch außerordentlich oxydabel und geht dabei in den Pyrophosphorsäureester über. Man muß ihn daher sowohl bei der Darstellung wie beim Aufbewahren möglichst vor Luft schützen. Zu den ebullioskopischen Bestimmungen wurde er kurz vor den Versuchen jedes Mal neu dargestellt.

Die Pyrophosphorsäureester wurden analog den Unterphosphorsäureverbindungen aus dem Silberpyrophosphat und Jodalkyl gewonnen. Sie sind ebenso wie die Hypophosphate farblose Öle, die — entgegen der Angabe von Clermont¹⁾ für den einzigen bisher dargestellten Äthylester — in Wasser unlöslich sind, jedoch dadurch allmählich verseift werden.

Analytisch lassen sich nun die beiden Esterarten bequem unterscheiden, da nach kurzer Verseifung mit Alkali das Hypophosphat sich mit Kaliumpermanganat scharf titrieren läßt, während das Pyrophosphat natürlich nicht reagiert. Zur Titration des Hypophosphats muß die schwefelsaure Lösung mit einem starken Überschuß von Permanganat etwa eine Viertelstunde lang auf 80° erhitzt werden und das überschüssige Permanganat dann mit Oxalsäure zurückgenommen werden.

Pyrophosphorsäure-methylester. $D_{24} = 1.439$.

$(\text{CH}_3)_4\text{P}_2\text{O}_7$. Ber. C 20.50, H 5.17, P 26.48.

Gef. » 19.99, » 4.93, » 26.67.

Pyrophosphorsäure-äthylester. $D_{24} = 1.245$.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{O}_7$). Ber. C 33.10, H 6.90, P 20.89.

Gef. » 33.46, » 6.90, » 21.42.

Unterphosphorsäure-methylester. $D_{25} = 1.306$.

$(\text{CH}_3)_2\text{PO}_3$. Ber. PO_3 72.47. Gef. PO_3 71.83, 72.26³⁾.

Unterphosphorsäure-äthylester.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_3$. Ber. PO_3 57.59. Gef. PO_3 57.25, 57.80.

Die Molekulargewichtsbestimmungen dieser Ester nach der Methode der Siedepunktserhöhung ergaben folgende Werte:

¹⁾ Ann. d. Chem. **91**, 375 [1854].

²⁾ Substanz bereits analysiert: Diese Berichte **39**, 2843 [1906].

³⁾ Titrimetrisch bestimmt. Vergl. auch diese Berichte **39**, 2842 [1906].

Lösungsmittel g	Molekulare Siedepunkts- erhöhung	Ester angew. g	Siedepunkts- erhöhung in Graden	Molekular- gewicht gefunden
I. Pyrophosphorsäure-methylester, $(\text{CH}_3)_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Mol.-Gew. 234).				
CH_3J 37.05	K = 41.9	0.0486	0.023	239
		0.0702	0.030	264.5
II. Unterphosphorsäure-methylester, $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_3$ (Mol.-Gew. 109).				
CH_3J 32.05	K = 41.9	0.0976	0.088	141.6
		0.0704	0.069	133.5
III. Unterphosphorsäure-äthylester, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_3$ (Mol.-Gew. 137).				
$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ 37.7	K = 50.1	0.1322	0.089	144.8
		0.1054	0.071	144.7

Diese Ergebnisse bestätigen vollständig die Bestimmungen der früheren Mitteilung¹⁾: die Pyrophosphorsäureester ergeben Werte, die dem theoretischen Molekulargewicht sehr nahekommen; in denselben Lösungsmitteln werden für die entsprechenden Unterphosphorsäureester Zahlen erhalten, die für die einfache Formel der Säure H_2PO_3 beweisend erscheinen.

Die freie Unterphosphorsäure hat eingehend Joly²⁾ untersucht. Er erhielt aus wäßrigen Lösungen das bei 62—62.5° schmelzende, krystallisierende Hydrat $\text{H}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das beim Stehen in das bei 55° schmelzende Anhydrid übergehen soll. Sänger hat auf demselben Wege angeblich das bei 79.5—81.5° schmelzende Hydrat $\text{H}_2\text{PO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Die Formel dieses Hydrats, von dem er nur 0.25 g erhielt, belegt er durch eine nicht gut stimmende Analyse.

Wir stellten die freie Unterphosphorsäure dar, indem wir das Bariumhypophosphat, BaPO_3 , in wenig Wasser aufschlammten — auf 75 g des Salzes ca. 60 ccm Wasser — und die Emulsion unter starkem, automatischem Rühren bei einer Temperatur von 4—8° mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzten. Die abfiltrierte Lösung wurde zuerst bei 40° und ca. 40 mm Druck, dann bei größerer Konzentration bei ca. 35° und 10—20 mm Druck eingeeengt, bis eine Krystallausscheidung begann. Aus der Lauge krystallisierten dann beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum größere Mengen tafelförmiger, durchsichtiger Krystalle aus, die durch Zentrifugieren von der anhaftenden Lösung befreit und dann kurz getrocknet wurden.

¹⁾ Diese Berichte 39, 2843 [1906].

²⁾ Compt. rend. 102, 259, 760, 1065 [1886].

Die Analysen dieser Krystalle, die scharf bei 62° schmolzen, be-
weisen, daß das Monohydrat $\text{H}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorliegt.

$\text{H}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2PO_3 , 81.80.

Gef. » 82.01, 82.10, 81.80.

Bei der vorsichtigen Entwässerung dieses Hydrats bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure entstand ein Sirup, der nicht wieder erstarrte und nach längerer Zeit die Reaktionen der Phosphorsäure und phosphorigen Säure zeigte. Die Bildung des von Joly beschriebenen krystallisierenden Anhydrids konnten wir nicht beobachten.

Um zu ermitteln, ob nun innerhalb des Gebietes, in welchem die freie Unterphosphorsäure beständig ist — bei ca. 70° zersetzt sie sich sehr schnell —, andere Hydrate als das Monohydrat sich bilden, brachten wir eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung dieses Hydrats einerseits bei 0° im Vakuum über Schwefelsäure, andererseits durch Einengen im Kohlensäurestrom bei 40°, 50° und 60° zur Krystallisation. In allen Fällen schied sich aber stets nur das bei 62° schmelzende Monohydrat aus.

Es scheint innerhalb des Gebietes von 0—60° hiernach nur das Monohydrat der Unterphosphorsäure stabil zu sein. Jedenfalls ist die Existenz des von Sänger angegebenen Halbhydrats nicht sicher bewiesen, und es ist, wie wir überzeugt sind, aus der Literatur zu streichen.

Diese Versuche über die Hydrate der Unterphosphorsäure hat schon vor längerer Zeit Hr. Dr. Felix Jacobsohn ausgeführt, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Berlin N., Wissensch.-chem. Laboratorium, 21. Juli 1908.

458. Paul Schorigin: Synthesen mittels Natrium und Halogenalkylen.

[Mitt. aus dem Chem. Laboratorium der Kais. Techn. Hochschule zu Moskau.]
(Eingegangen am 1. Juni 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich gezeigt, daß bei der Einwirkung von Natrium die Halogenalkyle mit Saureestern und Säurechloriden in derselben Weise wie die komplexen magnesiumorganischen Verbindungen reagieren. Zur Erklärung dieser Tatsache wurde damals die Vermutung ausgesprochen, daß bei diesen Synthesen in erster

¹⁾ Diese Berichte 40, 3111 [1907].