

zwei mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatomen steht. Die Salz-
bildung erfolgt also genau an derselben Stelle, wie in den Hydn-
toinen.

Schließlich sei erwähnt, daß eine Reihe von Versuchen, ein Hy-
droxyl im Allantoin nachzuweisen, nicht zum Ziele führten.

Die Bildung gleicher Methyl-allantoinen einerseits aus 1- oder 7-,
andererseits aus 3- oder 9-Methyl-harnsäure wird sich, wie schon
E. Fischer und Fr. Ach annahmen, aus dem Entstehen eines Zwi-
schenproduktes erklären. Wahrscheinlich wird es ein Zweiringsystem
sein, das bei der Allantoin-Bildung selbst symmetrisch ist, bei der Bil-
dung des Methyl-allantoinen auf der einen Seite methyliert ist. Nach-
dem, was wir über die Affinität der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung
wissen, leuchtet es ein, daß je der nicht methylierte Ring sich im
Laufe der Umsetzung öffnet. Falls aber das Zwischenprodukt kein
Ringsystem, sondern zwei offene, stickstoffhaltige Ketten an zwei
mittleren Kohlenstoffatomen besitzt, würde nach dem gleichen Prinzip
verständlich sein, daß auf der methyltragenden Seite der Ringschluß
erfolgt.

Nachdem der oxydative Abbau der Harnsäure durch Auffindung
und Erkenntnis der Harnsäureglykole bis zu einem gewissen Grade
Aufklärung erhalten hat, hoffe ich, das Problem der Allantoin-Bildung
lösen zu können. Einige Ansätze dazu sind schon gemacht.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

316. Arthur Rosenheim und Jacob Pinsker: Über die Darstellung und die Molekulargröße der Unterphosphorsäure.

(Eingegangen am 21. Juni 1910.)

Salzer, der Entdecker der Unterphosphorsäure, hat diese Säure
zuerst dargestellt¹⁾, indem er Phosphorstangen bei beschränktem Luft-
zutritt und niedriger Temperatur über Wasser der Luftoxydation aus-
setzte. Aus dem Gemische der verschiedenen Säuren wurde dann
durch teilweise Neutralisation mit Natriumacetat oder Natriumcarbonat
das saure Natriumsalz $\text{NaHPO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ zur Abscheidung gebracht.
Dieses Verfahren wurde bis zum heutigen Tag überall dort, wo es
sich um die Darstellung größerer Mengen von Subphosphaten handelte,
im Prinzip unverändert angewendet und nur bisweilen mit gering-
fügigen apparativen Modifikationen versehen, indem man z. B. die

¹⁾ Ann. d. Chem. 187, 322 [1877].

Oxydation statt über Wasser, direkt über einer 25-prozentigen Natriumacetatlösung sich vollziehen ließ, oder die Aufhängung der Phosphorstangen änderte. Es leidet jedoch an großen Übelständen, die hauptsächlich darauf zurückzuführen sind, daß die sehr langsam verlaufende Oxydation an ein beschränktes Temperaturintervall, etwa zwischen 5—10°, gebunden ist, und mit sehr schlechten Ausbeuten verläuft. Unterhalb 5° tritt eine merkbare Oxydation des Stangenphosphors kaum ein; oberhalb 10° verläuft sie dagegen so schnell, daß im wesentlichen Metaphosphor- und Phosphorsäure sich bilden und dabei eine so starke Erhitzung eintritt, daß meist die Phosphorstangen abbrennen.

Zwei andere Darstellungsmethoden für Unterphosphorsäure sind für die Gewinnung größerer Mengen bisher nicht verwendet worden, und es wurde erprobt, ob sie zu diesem Zwecke einer weiteren Ausarbeitung fähig sind.

Corne¹⁾ hat beobachtet, daß gelber Phosphor, der bei beschränktem Luftzutritt unter einer Lösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ schmilzt, sich mit einem Gemisch von metallischem Kupfer und Cu_3P_2 bedeckt, daß sich NO_2 entwickelt und die entfärbte Lösung neben phosphoriger Säure und Phosphorsäure Unterphosphorsäure enthält, die durch Neutralisation der Hälfte der Lösung mit Na_2CO_3 als das saure Natriumsalz isolierbar ist. Philipp²⁾ fand, daß in ganz analoger Weise Silbernitrat mit Phosphor reagiert, und zwar gibt er folgende Arbeitsvorschriften: 6 g AgNO_3 werden in 100 ccm Salpetersäure (1.2) und 100 ccm Wasser gelöst und in diese auf dem Wasserbad stark erwärmte Flüssigkeit 8—9 g gelber Phosphor eingetragen. Sobald die sehr stürmische Reaktion nachgelassen hat, läßt man erkalten und gießt von dem verbleibenden Phosphor ab. Aus der Lösung, die neben phosphoriger Säure und Phosphorsäure Unterphosphorsäure enthält, krystallisiert ein Teil des unterphosphorsauren Silbers aus. Die verbleibende Lösung versetzt man tropfenweise mit Ammoniak, wobei zunächst weitere Mengen Silbersubphosphat sich abscheiden, bis schließlich gelbes Silberphosphat auszufallen beginnt.

Bei der Nachprüfung dieser Methoden konnten die Angaben von Philipp in allen Punkten bestätigt werden. Zur bequemen Darstellung größerer Mengen und Subphosphat ist jedoch dies letztere Verfahren kaum anwendbar, da die Menge der gebildeten Unterphosphorsäure von der Menge des angewandten Silbersalzes abhängig ist und das Silber als unlösliches Silbersubphosphat der Reaktion

¹⁾ Journ. Pharm. Chim. [5] 6, 123 [1882].

²⁾ Diese Berichte 16, 749 [1883].

entzogen wird. Damit es wieder der Reaktion zugeführt wird, muß das Silbersubphosphat erst mit Natriumcarbonat umgesetzt und das Silbercarbonat wieder in Nitrat übergeführt werden.

Wesentlich vorteilhafter gestaltet sich dagegen das Verfahren von Corne, das man leicht vermöge einer kleinen Modifikation in ein kontinuierliches verwandeln kann. Trägt man den Angaben Cornes entsprechend in eine wäßrige Kupfernitratlösung gelben Phosphor ein und erhitzt das Gemisch auf ca. 70° , so beginnt zuerst eine ziemlich lebhaftere Reaktion, bei der der geschmolzene Phosphor sich mit einer Schicht von rotem, metallischem Kupfer und schwarzem Kupferphosphid überzieht und der Kolben sich mit Stickoxyddämpfen füllt. Die Reaktion läßt jedoch sehr schnell nach, und es gelingt nicht, eine vollständige Entfärbung der blauen Lösung herbeizuführen. Die Reaktion hört auf, bevor die Salpetersäure vollständig verbraucht ist, die, wie sich leicht nachweisen läßt, zum Teil auch in Ammoniak übergeführt wird.

Erhöht man die Konzentration der Lösung an Salpetersäure, so verläuft die Reaktion zwar wesentlich stürmischer, aber auch mit besserer Ausbeute. Am besten arbeitet man folgendermaßen: In einem Rundkolben von ca. 3 l Inhalt übergießt man 100 g Kupferspäne mit 100 ccm Wasser und 200 ccm Salpetersäure 1.4. Nachdem die zunächst sehr heftig beginnende Reaktion sich etwas gemäßigt hat, trägt man in die noch ca. $50-70^{\circ}$ warme Lösung in kleinen Stücken vorsichtig Stangenphosphor ein, der durch mehrtägiges Stehen am Sonnenlicht mit einer Schicht roten Phosphors überzogen wird. Der Kolben wird, um den Luftzutritt zu beschränken, am besten durch einen Trichter lose verschlossen. Bei Zusatz des Phosphors tritt naturgemäß eine Steigerung der Reaktion ein, und die von der Auflösung des Kupfers herstammenden nitrosen Dämpfe werden durch farbloses Stickoxyd verdrängt. Wird die Reaktion zu heftig und entweichen Phosphordämpfe, so mäßigt man die Wärme durch Zusatz geringer Wassermengen. Läßt die Entwicklung zu sehr nach, so wird die Reaktion durch Eintauchen des Kolbens in warmes Wasser wieder belebt. Ist alles Kupfer als Kupferphosphid oder Kupferschwamm aus der Lösung abgeschieden und diese mithin farblos geworden, so gießt man die Lauge ab, neutralisiert die Hälfte mit Natriumcarbonat und erhält nach Zusatz der anderen Hälfte aus der Lösung reines $\text{NaHPO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Durch Zusatz von Salpetersäure zum Rückstand regeneriert man die Kupfernitratlösung, mit der man dieselbe Reaktion wiederholt.

Dieses Verfahren hat den Übelstand, daß es sorgfältigster Beaufsichtigung bedarf, da bei der sehr stürmisch verlaufenden Reaktion

sonst leicht Entzündungen eintreten und außerdem große Mengen von Phosphordämpfen entweichen. Die Ausbeute an Subphosphat ist auch hier bestenfalls 10% der theoretischen Menge. Immerhin kann man die Reaktion bequem regeln, und es wurden mit ihrer Hilfe mehrere Kilo von Natriumsubphosphat dargestellt.

Will man den Verlauf dieser Reaktion erklären, so ist zu bedenken, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure allein auf Phosphor Unterphosphorsäure sich nicht bildet; in solchen Lösungen konnte nur Phosphorsäure nachgewiesen werden. Wurden die bei beiden angeführten Methoden angewandten Nitrate des Silbers und Kupfers durch die Nitrate anderer Metalle ersetzt, so wurde nach unseren bisherigen qualitativen Versuchen ebenfalls nirgends das Auftreten von Unterphosphorsäure beobachtet. Es wurden verwandt die Nitrate des Zinks, Mangans, Nickels, Kobalts, zweiwertigen Quecksilbers und dreiwertigen Eisens. Es scheint also eine spezifische, wahrscheinlich katalytische Wirkung des Silbers und Kupfers vorzuliegen. Wir sind mit dem weiteren Studium dieser Reaktion beschäftigt. Über die Einwirkung von Kupfersulfatlösungen auf gelben Phosphor liegen schon ältere Versuche vor, die aber bisher auch noch nicht eine befriedigende Erklärung der Reaktion ermöglicht haben.

Es war ferner die Annahme statthaft, daß die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kupfer primär gebildeten nitrosen Gase die Oxydation von gelben Phosphor zur Unterphosphorsäure bewirkten. War dies der Fall, so unterschied sich diese Reaktion nicht prinzipiell von der Bildung der Unterphosphorsäure durch gemäßigten Luftzutritt zu Stangenphosphor bei 5—10°. Es war eine Stickstoffsauerstoffverbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen anzuwenden, deren Oxydationspotential ungefähr dem der Luft bei der angegebenen Temperatur entsprach.

Unsere vorläufigen Versuche, diesen Gedankengang zu realisieren, führten bisher nur zu negativen Ergebnissen. N_2O war, wie zu erwarten war, ohne jede Einwirkung auf gelben Phosphor; NO reagierte erst beim Schmelzpunkt des Phosphors, NO_2 und N_2O_3 mit verschiedener Heftigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur. In allen Fällen, in denen eine Einwirkung stattfand, wurde aber bisher nur die Bildung von Phosphorsäure nachgewiesen. Jedoch sind auch diese Versuche noch weiter zu verfolgen.

Zu welchem Ergebnis nun auch die definitive Aufklärung dieser Reaktion führen wird, so scheint jedenfalls jetzt schon soviel sichergestellt, daß die Bildung der Unterphosphorsäure nur ermöglicht wird durch ein Oxydationsmittel, dessen Oxydationspotential geringer ist als das der konzentrierten Salpetersäure. Dieselbe Wirkung mußte

sich demnach erzielen lassen, wenn man es ermöglichte, den Phosphor elektrolytisch anodisch zu oxydieren, falls es gelang, hierbei die Polspannung in den für die Bildung der Unterphosphorsäure günstigsten Grenzen zu erhalten. Da Phosphor selbst als Anode nicht anwendbar war, wurden Metallphosphide zu diesem Zwecke verwendet, und es zeigte sich, daß tatsächlich bei der Elektrolyse eines schwach angesäuerten Bades zwischen einer Anode aus Metallphosphid und einer Kathode aus dem in dem Phosphid enthaltenen Metalle bei gewöhnlicher Temperatur und einer mittleren Polspannung von 3—10 Volt sich in guter, vorläufig noch etwas schwankender Ausbeute (bisweilen bis 60 % des Theoretischen) Unterphosphorsäure bildet. Es wurden die verschiedensten Metallphosphide verwendet, und es zeigte sich, daß schon mit Rücksicht auf die Innehaltung der angeführten Polspannung nur die Phosphide schwach elektropositiver Metalle geeignet sind. Besonders Kupferphosphid mit einem Gehalt von 14 % P, das zur Herstellung von Kupferbronzen technisch dargestellt wird und in mittelgroßen Platten zu beziehen ist, liefert eine sehr verwendbare Anode. Ähnlich wie Kupferphosphid verhalten sich als Anode manche andere Metallphosphide wie wahrscheinlich Nickelphosphid und auch Silberphosphid, während bei Anwendung von Eisenphosphid nur Phosphorsäure, aber keine Unterphosphorsäure entsteht.

Die Oxydation muß in einem sauren Bade vorgenommen werden, da in einem alkalischen Bade neben anderen Übelständen die Bildung unlöslicher Metallphosphate und Subphosphate stört. Die Wahl der Säure wird dadurch beschränkt, daß oxydierende Säuren wie Salpetersäure oder die Halogenwasserstoffsäuren vermöge der Bildung von freiem Halogen bei der Elektrolyse durch die sekundäre Einwirkung auf die gebildete Unterphosphorsäure die Ausbeute verschlechtern und die meisten organischen Säuren ein Bad von zu hohem Widerstande liefern. Am besten haben sich Bäder von 1—2-prozentiger Schwefelsäure oder 3—5-prozentiger Ameisensäure bewährt. Während der Elektrolyse wurde das Bad durch Wasserkühlung auf ca. 15° gehalten.

Der Verlauf eines Versuches war der folgende: Die gewogene Anode aus analysiertem Material wurde in das Bad gebracht und unter Regulierung der Polspannung die Elektrolyse 24—144 Stunden in Gang gehalten. Nach Beendigung des Versuches wurde der Elektrolyt von dem oft schwammig an der Kathode abgeschiedenen Metall abgossen bzw. abfiltriert, sein Volumen bestimmt und nach A. Rosenheim und J. Pinsker¹⁾ auf den Gehalt an den verschiedenen Säuren des Phosphors hin analysiert. Die Anode wurde gewogen und

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 64, 327 [1909].

aus ihrer Gewichtsabnahme und der Analyse des Elektrolyten die Stromausbeute berechnet¹⁾).

Über den quantitativen Verlauf dieser Versuche wird später ausführlich an anderer Stelle berichtet werden, ebenso über die Modifikation der Reaktion bei Zusatz von Katalysatoren zum Elektrolyten oder bei Verwendung von Membranen bei der Elektrolyse. Es sei jetzt nur angeführt, daß bei Einhaltung der oben angegebenen mittleren Polspannung in guter Ausbeute Unterphosphorsäure neben Phosphorsäure entsteht, während unterphosphorige und phosphorige Säure kaum nachweisbar sind, daß dagegen bei höheren Polspannungen die Menge der Phosphorsäure zunimmt, während bei sehr geringer Spannung die Bildung der phosphorigen und unterphosphorigen Säure begünstigt zu werden scheint. Aus dem Elektrolyten wurden nach beendigter Oxydation die geringen Mengen gelösten Metalles durch kurze Elektrolyse an einer blanken Platinkathode niedergeschlagen; alsdann wurde die eine Hälfte der Lösung mit Natriumcarbonat neutralisiert und nach Zusatz der zweiten Hälfte durch Einengen das schwer lösliche $\text{NaHPO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ zur Abscheidung gebracht.

Zum bequemen qualitativen Nachweis der Unterphosphorsäure in dem Bade diente neben anderen Reaktionen vor allem die Bildung eines sehr schwer löslichen, sehr charakteristischen Guanidiniumsubphosphates. Dieses Salz erhält man, wenn man einer Lösung von freier Unterphosphorsäure oder eines löslichen Subphosphates eine Lösung von Guanidiniumcarbonat zusetzt. Sofort scheidet sich das schwer lösliche Salz aus, das, aus Wasser umkrystallisiert, aus weißen, glänzenden Nadeln besteht.

Die Verbindung ist deswegen von besonderem Interesse, weil sie (der Analyse nach zu den anormalen Ammoniumsalzen²⁾) gehört und sich zum Unterschiede von den meisten analog zusammengesetzten Stoffen durch große Beständigkeit auszeichnet. Sie enthält auf 1 Mol. H_2PO_3 4 Mol. Guanidin: $(\text{CN}_3\text{H}_3)_4, \text{H}_2\text{PO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

$(\text{CN}_3\text{H}_3)_4, \text{H}_2\text{PO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 11.80, H 7.86, N 41.28, P 7.62.

Gef. » 11.77, » 7.95, » 41.26, » 7.58.

Die wäßrige Lösung des Salzes reagiert stark alkalisch, und zwar sind bei 28.5° in 100 ccm der Lösung gelöst 1.038 g $(\text{CN}_3\text{H}_3)_4, \text{H}_2\text{PO}_3$ entsprechend 0.265 g H_2PO_3 . Bei niedrigerer Temperatur nimmt die Löslichkeit stark ab.

Da die Bildung eines solchen schwer löslichen Guanidiniumsalzes eine spezifische Eigentümlichkeit der Unterphosphorsäure ist, so ist

¹⁾ Das Verfahren ist zur Patentierung angemeldet.

²⁾ A. Werner, diese Berichte **36**, 148 [1903].

diese Reaktion zum Nachweis derselben in den Gemischen der verschiedenen Phosphorsäuren sehr geeignet.

Bestimmungen der Molekulargröße des Methyl- und Äthylesters der Unterphosphorsäure haben nach den Versuchen von Rosenheim, Stadler und Jacobsohn¹⁾, sowie von Rosenheim und Pritze²⁾ Werte ergeben, die auf die Formeln $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_3$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_3$ stimmten. Gegen diese Resultate war der Einwand zu erheben, daß die Ester, die nicht durch Destillation oder Krystallisation gereinigt werden konnten, nicht rein seien, und es wurden deshalb stets Parallelversuche mit den analogen, ebenfalls nicht destillierbaren und krystallisierbaren Pyrophosphorsäureestern in denselben Lösungsmitteln ausgeführt, die stets zu den für die Formeln $(\text{CH}_3)_4\text{P}_2\text{O}_7$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{O}_7$ notwendigen Siedepunktserhöhungen führten.

In der Hoffnung, einen krystallisierbaren Ester der Unterphosphorsäure zu gewinnen, wurde in Ergänzung dieser Versuche durch Einwirkung von Benzyljodid auf Silbersubphosphat in absolut ätherischer Lösung das Benzyl-subphosphat dargestellt, das jedoch bei gewöhnlicher Temperatur auch nur in Gestalt eines gelblichen, nicht destillierbaren Öles erhalten wurde und erst in einem Äther-Kohlensäure-Bade zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarnte.

$(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{PO}_3$. Ber. P 11.87. Gef. P 11.85.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen mit dieser Substanz in Äther ($K = 21.1$) hatten das folgende Ergebnis:

0.5518 g $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{PO}_3$ in 13.8 g Äthyläther ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0.354° . $M = 239$.

0.9466 g $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{PO}_3$ in 13.8 g Äthyläther ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0.590° . $M = 245$. $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{PO}_3 = 261$.

Hierdurch wurden die mit dem Methyl- und Äthylester gewonnenen Resultate bestätigt.

In neuester Zeit hat E. Cornec³⁾ kryoskopische Bestimmungen mit wäßrigen Lösungen von Unterphosphorsäure ausgeführt und für die molare Gefrierpunktsdepression des Wassers Werte erhalten, die mit der Formel H_2PO_3 nicht in Einklang zu bringen sind. Da die Säure unzweifelhaft zu den Elektrolyten zählt, muß die Gefrierpunktsdepression des Wassers in den Lösungen der Säure größer als 18.6 sein, während sie bei Annahme der Formel H_2PO_3 für die von Cornec gemessenen Lösungen zu kleineren Werten führt und erst bei sehr verdünnten Lösungen größer wird. Cornec folgert aus

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2837 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **41**, 2703 [1908].

³⁾ Compt. rend. **150**, 103 [1910].

seinen Beobachtungen, daß der Säure die Formel $H_4P_2O_6$ zuzuerteilen sei. Die Wiederholung der Versuche von Cornec führte zu einer Bestätigung seiner Resultate.

In der folgenden Tabelle sind die ersten fünf Reihen der Untersuchung Cornecs entnommen; die letzten drei mit sehr verdünnten Lösungen ausgeführten Messungen entstammen der vorliegenden Untersuchung. c_1 bedeutet die Molekularkonzentration der Lösung an H_2PO_3 im Liter, c_2 die Molekularkonzentration an $H_4P_2O_6$, Δ die beobachtete Gefrierpunktsdepression, K_1 die aus c_1 und K_2 die aus c_2 berechnete molare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers, und i ist berechnet aus $\frac{K_2}{18.6}$.

c_1	c_2	Δ	K_1	K_2	i
1.224	0.612	1.947°	15.9	31.8	1.71
0.734	0.367	1.179°	16.0	32.1	1.73
0.456	0.228	0.764°	16.7	33.4	1.80
0.306	0.153	0.537°	17.5	35.1	1.89
0.262	0.131	0.471°	17.9	35.9	1.93
0.0632	0.0316	0.121°	19.1	38.2	2.05
0.0316	0.0158	0.065°	20.6	41.2	2.22
0.0158	0.0079	0.035°	22.2	44.3	2.40

Diese Resultate verbieten es unzweifelhaft, in den wäßrigen Lösungen die Existenz des einfachsten Moleküls H_2PO_3 anzunehmen. Sie zeigen ferner, daß, wenn man nach Cornec die Säure als $H_4P_2O_6$ formulieren will, selbst in den verdünntesten Lösungen vorwiegend eine Dissoziation in zwei Ionen in H^+ und $H_3P_2O_6^-$ und nur in sehr untergeordnetem Maße eine ternäre in $2H^+$ und $H_2P_2O_6^{2-}$ eintritt. Diese Tatsache steht mit früheren Beobachtungen an mehrbasischen anorganischen Säuren, wie mit den Bestimmungen von C. Petersen¹⁾, E. H. Loomis²⁾, V. J. Chambres und J. C. W. Frazer³⁾ an Phosphorsäurelösungen oder von S. Arrhenius⁴⁾ an Lösungen der phosphorigen Säure im Einklang. Genaue Messungen mit Lösungen verbasischer, anorganischer Säuren, wie es hiernach die Unterphosphorsäure wäre, liegen bisher nicht vor.

Trotzdem sprechen die im Folgenden angeführten Beobachtungen und Messungen unseres Erachtens unzweifel-

¹⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 11, 183 [1893].

²⁾ Wied. Ann. 57, 505 [1896].

³⁾ Amer. Chem. Journ. 25, 515 [1900].

⁴⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 2, 489 [1888].

haft gegen die Formel $H_4P_2O_6$ und führen zu der Annahme, daß das Mol. H_2PO_3 in wäßriger Lösung infolge starker Neigung zur Assoziation größere Komplexe $(H_2PO_3)_x$ bildet, ebenso wie es für viele organische Fettsäuren schon längst bewiesen ist.

Die freie Unterphosphorsäure ist eine mittelstarke Säure, die sich der Phosphorsäure sehr ähnlich verhält. Dies zeigt sich schon in ihrem Verhalten gegen Indicatoren bei der alkalimetrischen Titration. Phosphorsäure reagiert hierbei bekanntlich bei Anwendung von Methylorange als einbasische, bei Anwendung von Phenolphthalein als zweibasische Säure. Unterphosphorsäure reagiert bei Anwendung von Methylorange ebenfalls einbasisch, wenn man der Berechnung die Formel H_2PO_3 zugrunde legt, während bei Zusatz von Phenolphthalein als Indicator 2 Mol. H_2PO_3 durch 3 Mol. Alkalihydroxyd neutralisiert werden.

0.1354 g H_2PO_3, H_2O wurden unter Anwendung von Methylorange neutralisiert durch 12.0 ccm NaOH (1 l = 4.514 g NaOH), verbrauchten mithin 0.0540 g NaOH, während theoretisch bei der Annahme der Neutralisation als einbasische Säure 0.0547 g NaOH notwendig wären.

0.1631 g H_2PO_3, H_2O wurden unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator neutralisiert durch 21.8 ccm NaOH = 0.0984 g NaOH; theoretisch = 0.0988 g NaOH.

Zur Bestimmung des molekularen Leitvermögens der wäßrigen Lösungen der Unterphosphorsäure wurde das Monohydrat H_2PO_3, H_2O nach den Angaben von A. Rosenheim und M. Pritze¹⁾ dargestellt. Die erhaltenen Krystalle wurden durch andauerndes Zentrifugieren sorgfältig getrocknet und eine annähernd $\frac{1}{16}$ -n. molare Lösung dargestellt. Der Gehalt dieser Lösung an Unterphosphorsäure wurde einmal durch Titration mit Permanganat nach A. Rosenheim und J. Pinsker²⁾, dann alkalimetrisch unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator festgestellt.

20 ccm der Lösung verbrauchten 12.35 ccm $KMnO_4$ (1 l = 3.223 g $KMnO_4$). In 100 ccm der Lösung waren mithin gelöst 0.6253 g H_2PO_3, H_2O . 20 ccm der Lösung wurden neutralisiert durch 18.70 ccm NaOH (1 l = 4.049 g NaOH). In 100 ccm der Lösung waren mithin gelöst 0.6247 g H_2PO_3, H_2O .

Diese Resultate zeigen, daß die Lösung absolut rein ist und weder Basen noch fremde Säuren enthält; sie ist bei Annahme der Formel H_2PO_3 $\frac{1}{15.8}$ -molar. Die Bestimmung des Leitvermögens führte zu den folgenden Resultaten. Es wurden zwei vollständige Messungsreihen bei 25.6° ausgeführt.

¹⁾ Diese Berichte 41, 2710 [1908].

²⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 64, 327 [1909].

Molekulares Leitvermögen der Lösungen
von Unterphosphorsäure (H_2PO_3).

ν	15.8	31.6	63.2	126.4	252.8	505.6	1111.2
μ_1	182.4	199.8	221.5	246.0	276.5	304.7	369.7
μ_2	185.4	199.2	221.8	245.4	273.3	304.1	369.4
μ	183.7	199.5	221.7	245.7	274.9	305.4	369.6

Rechnet man diese Werte unter der Annahme um, daß die Säure der Formel $H_4P_2O_6$ entspricht, so erhält man die in der folgenden Tabelle angeführten Zahlen. Dieselben werden verglichen mit Messungen von N. Parravano und C. Marini¹⁾.

Molekulares Leitvermögen von $H_4P_2O_6$.

ν	31.6	63.2	126.4	252.8	505.6	1111.2	2222.4
μ	367.4	399.0	443.4	491.4	549.8	608.8	739.2
μ	420.4	496.8	522.1	581.1	646.2	717.6	} Parravano und Marini.
ν	32	64	128	256	512	1024	

Die vorliegenden Messungen unterscheiden sich stark von den Zahlen von Parravano und Marini. Da hier, wie oben durch die Titrations nachgewiesen ist, ein unzweifelhaft reines Präparat vorgelegen hat, so muß man annehmen, daß die Lösung nach Parravano und Marini, über deren Darstellung Angaben nicht gemacht werden, eine geringe Beimengung fremder Säuren enthielt.

Das molekulare Leitvermögen von $H_4P_2O_6$, wie es sich aus dieser letzten Tabelle berechnet, ergibt außerordentlich hohe Werte, die mit den Eigenschaften der Unterphosphorsäure nicht in Einklang zu bringen sind. Nur sehr starke mehrbasische Säuren, die nach kryoskopischer Bestimmung schon in mäßig konzentrierten Lösungen ternär dissoziieren und alkalimetrisch bei allen Indicatoren gleichmäßig mit ihren sämtlichen Wasserstoffatomen reagieren, wie Schwefelsäure, Dithionsäure, Tetrathionsäure und Selensäure²⁾ haben ein molekulares Leitvermögen von derselben Größenordnung wie es die Unterphosphorsäure bei Annahme der Formel $H_4P_2O_6$ ergibt. Die Säuren aber, die sich der Unterphosphorsäure analog verhalten, die kryoskopisch nachweisbar vorwiegend binär dissoziieren und auch alkalimetrisch ähnlich reagieren, haben ein sehr viel niedrigeres molekulares Leitvermögen, ganz ähnlich den in der vorletzten Tabelle für H_2PO_3 berechneten Werten.

Vergleicht man das für Phosphorsäure, phosphorige Säure und unterphosphorige Säure erhaltene molekulare Leitvermögen mit den

¹⁾ Atti R. Accad. dei Lincei [5] **15**, II, 310 [1906].

²⁾ Siehe Kohlrausch-Holborn: »Das Leitvermögen der Elektrolyte«, S. 167.

hier für Unterphosphorsäure bestimmten Werten, so findet man, daß der Analogie der sonstigen Eigenschaften nur bei Annahme der Formel H_2PO_3 Genüge geleistet wird.

ν	16	32	64	128	256	512	1024
H_3PO_4 ¹⁾ μ	124	156	195	240	279	317	341
H_3PO_3 ¹⁾ μ	222	257	292	318	337	351	358
H_2PO_3 ²⁾ μ	184	199	222	246	275	304	370
H_3PO_2 ¹⁾ μ	245	281	312	335	352	361	367

Besonders deutlich wird die Analogie naturgemäß bei den stärksten Verdünnungen, bei denen die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen am reinsten zum Ausdruck kommt. Bei den sehr wenig von einander abweichenden Molekulargewichten der Anionen H_2PO_4' (97), H_2PO_3' (81), HPO_3' (80), H_2PO_2' (65) mußten die Endwerte des Leitvermögens sich sehr einander nähern, wie es durch obige Zusammenstellung bestätigt ist.

Wir glauben hiernach zu der Schlußfolgerung berechtigt zu sein, daß der Unterphosphorsäure die Molekularformel H_2PO_3 zukommt, daß aber die Säure in wäßriger Lösung stark assoziiert ist.

Diese Annahme erklärt die Neigung der Unterphosphorsäure zur Bildung vieler verschiedener Reihen von sauren Salzen, sie erklärt die Tatsache, daß die ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen der Ester zu den Formeln R_2PO_3 führten, während die kryoskopischen Bestimmungen mit der Säure dem zu widersprechen schienen; sie erklärt endlich, daß die oben angeführte elektrolytische Bildung der Säure in einem eng begrenzten Potentialgebiet, wahrscheinlich dem Oxydationspotential zu vierwertigem Phosphor sich vollzieht.

Es möge endlich hervorgehoben werden, daß auch für andere Säuren des Phosphors die starke Neigung zur Assoziation von Giran ³⁾ neuerdings experimentell nachgewiesen ist.

Hr. Dr. H. Steinmetz hat im Mineralogischen Institut der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München die Krystalle des Unterphosphorsäuremonohydrats — $H_2PO_3 \cdot H_2O$ — kristallographisch bestimmt, wofür wir ihm herzlichst danken. Er macht über die Messungen die folgenden Angaben:

Die der Mutterlauge entnommenen Krystalle waren infolge starker Korrosion der Flächen zur direkten Messung sehr wenig brauchbar. Doch ermög-

¹⁾ Kohlrausch-Holborn, S. 167.

²⁾ Die Zahlen für ν sind hier genauer 15.8, 31.6 usw., wie in den vorigen Tabellen.

³⁾ Compt. rend. **146**, 1393 [1908].

lichte die Spaltbarkeit der Substanz nach 4 Ebenen eine sichere Bestimmung des Systems und der a-Achse.

Die Substanz ist rhombisch. $a : b : c = 0.5635 : 1 : \text{ca. } 1.7$.

Die Kombination der Krystalle ist übereinstimmend m {110}, b {010}, c {001}; ein einziges Mal wurde eine sehr schlecht ausgebildete Fläche eines Brachydomas {011} beobachtet. Die Krystalle sind selten prismatisch (pseudo-hexagonal) entwickelt, meist sind sie rechtwinklig umgrenzte Tafeln nach einem Flächenpaar von m oder nach b.

$$(110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 58^\circ 48'$$

$$(011) : (010) = \text{ca. } 30^\circ.$$

Die pseudo-hexagonale Struktur der Krystalle beweist die fast gleich vollkommen vorhandene Spaltbarkeit nach m, a und c.

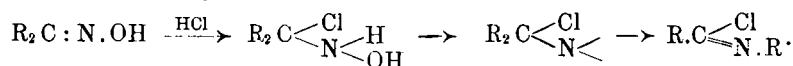
Die Ebene der optischen Achsen ist b {010}; die spitze Bisectrix ist parallel der kristallographischen a-Achse.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

317. P. J. Montagne: Über die Beckmannsche Umlagerung.

(Eingegangen am 21. Juni 1910.)

Im vorigen Jahre hat sich Schröter¹⁾ der Stieglitzschen Auffassung der Beckmannschen Umlagerung angeschlossen, und dabei folgende Formulierung angegeben: zuerst würde Salzsäure addiert und nachher Wasser abgespalten, darauf fände dann die Umlagerung statt, also:



Die Ursache der Umlagerung wäre demnach zu finden in dem Auftreten eines Zwischenproduktes mit monovalentem Stickstoff, dessen Valenzausgleichsbestreben die eigentliche Umlagerung veranlasse.

Schröter sucht nun diese Vorstellung zu beweisen, nicht etwa durch Isolierung des hypothetischen Zwischenprodukts, sondern indem er darauf hinweist, daß bei den Diaziden Ähnliches stattfindet. Der Beweis beruht also ausschließlich auf Analogie. Vor kurzem²⁾ wies in diesen Berichten Stieglitz von neuem auf diese Vorstellung hin, und drückt die Ansicht aus, daß von Schröter wertvolle bestätigende Resultate erhalten worden seien.

Ich meinerseits möchte meine Bedenken gegen die Stieglitz-Schrötersche Vorstellung kundgeben.

¹⁾ Diese Berichte 42, 2336 [1909]. ²⁾ Diese Berichte 43, 784 [1910].