

(korr.). Ausbeute ca. 30%. Alles andere verfärbt sich tiefgrün und wird zersetzt.

5.060 mg Sbst.: 11.445 mg CO<sub>2</sub>, 3.43 mg H<sub>2</sub>O. — 3.078 mg Sbst.: 0.187 ccm N (24°, 757 mm).

C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, [COOH]<sub>8</sub>, 5H<sub>2</sub>O (812.74). Ber. C 62.04, H 7.44, N 6.90.

Gef. „ 61.72, „ 7.59, „ 6.96.

Die Untersuchungen werden in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft danken wir ehrerbietigst für ein bewilligtes Stipendium, der Königs-Stiftung zum Adolf-von-Baeyer-Jubiläum und der Heinrich-von-Brunck-Stiftung für die Zuwendung von Mitteln.

### 368. Bruno Blaser und Ilie Matei: Die Einwirkung von Salpetersäure auf phosphorige Säure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August 1931.)

In den Handbüchern der Anorganischen Chemie findet sich über die Reaktion zwischen Salpetersäure und phosphorige Säure nur die Angabe von Davy, daß Salpetersäure die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydiert<sup>1)</sup>. Auch in der neueren Literatur haben wir keine genaueren Angaben finden können. Man hat erkannt, daß kleine Mengen phosphoriger Säure bei der Behandlung mit Salpetersäure erhalten bleiben können (z. B. bei der Oxydation elementaren Phosphors zu Phosphorsäure), hat jedoch andererseits geglaubt, mit 5-proz. Salpetersäure eine Oxydation der phosphorigen Säure vornehmen zu können<sup>2)</sup>.

Wir haben die Reaktion quantitativ untersucht, indem wir bestimmte Mengen phosphoriger Säure mit Salpetersäure verschiedener Konzentration (55—2.5 Gew.-% HNO<sub>3</sub>) auf dem Wasserbade erwärmten und nach einiger Zeit (45—180 Min.) die noch vorhandene Menge H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> titrimetrisch oder gravimetrisch bestimmten.

Diese Versuche führten bei reiner farbloser Salpetersäure zu prinzipiell anderen Resultaten als bei stickoxyd-haltiger Säure: Enthält die verwendete Salpetersäure Stickoxyde, so wird die phosphorige Säure oxydiert. Da diese Reaktion neue Stickoxyd-Mengen liefert, wird sie in bekannter Weise autokatalytisch beschleunigt und führte z. B. in 55-proz. Salpetersäure bei  $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade zur völligen Zerstörung der phosphorigen Säure (Versuch Nr. 1). Unter gleichen Bedingungen ließ eine 44-proz. Salpetersäure bereits 4% H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> übrig (Versuch Nr. 2), in 31-proz. Salpetersäure wurden nur 7% H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> zerstört (Versuch Nr. 3), und in 17-proz. Salpetersäure trat keine nachweisbare Oxydation ein (Versuch Nr. 4).

Diese schwache Oxydationskraft der Salpetersäure gegenüber der phosphorigen Säure erlischt völlig, wenn stickoxyd-freie Salpetersäure angewandt wird. Die Lösungen bleiben vollkommen farblos und enthalten nach dem Erhitzen die ursprüngliche Menge H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>. Unter vielen Versuchen

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch d. Anorgan. Chemie, 7. Aufl. [1911], I, 3, 115.

<sup>2)</sup> F. P. Treadwell, Analyt. Chemie, 9. Aufl. [1921], II, 321.

zeigte nur einer (Versuch Nr. 6) eine schwache Oxydation, die sich in Gelbfärbung der Lösung und einem Verschwinden von 1.2%  $H_3PO_3$  kundtat. Es müssen in diesem Fall durch thermische Spaltung der Salpetersäure Stickoxyde gebildet worden sein, die nunmehr oxydierten.

Schließt man die Bildung von Stickoxyden völlig aus, indem man in bekannter Weise die Salpetersäure mit etwas Harnstoff versetzt, so tritt selbst bei 3-stdg. Erhitzen der Lösungen keinerlei Oxydation ein (Versuch Nr. 11—14).

Man kann also zusammenfassend sagen, daß in reiner Salpetersäure gelöste phosphorige Säure keine reduzierenden Eigenschaften zeigt, sondern daß sie in scharfem Gegensatz zu ihrem sonstigen Verhalten unter den Versuchs-Bedingungen eine sehr schwer oxydierbare Verbindung darstellt. Sie ist z. B. weit schwerer oxydierbar als Chlorwasserstoff, der unter gleichen Bedingungen auch von harnstoff-haltiger Salpetersäure sofort zu Chlor oxydiert wird.

Man wird die Nicht-oxydierbarkeit der phosphorigen Säure bei diesen Versuchen mit der hohen Wasserstoff-ionen-Konzentration in Zusammenhang zu bringen haben. Daß in mineralsaurer Lösung das Reduktionsvermögen der phosphorigen Säure abgeschwächt ist, ist bereits von mehreren Autoren erkannt worden<sup>3)</sup>. Besonders Manchot und Steinhäuser<sup>4)</sup> haben für dieses Verhalten zwei instructive Beispiele gegeben: Mercurichlorid wird in salzsaurer Lösung nur langsam und unvollständig reduziert, während die mit Natriumacetat versetzte, essigsäure Lösung schnell die berechnete Menge Kalomel abscheidet. Brom oxydiert in schwach saurer Lösung schnell und quantitativ, während in salzsaurer Lösung nur langsame Einwirkung erfolgt. Die Versuche von Manchot und Steinhäuser können wohl ebenso wie unsere nur dadurch erklärt werden, daß phosphorige Säure in zwei Formen vorkommen kann. Bei den Versuchen mit Mercurichlorid und Brom ist jedoch nicht zu unterscheiden, ob in den mineralsauren Lösungen eine Form der phosphorigen Säure vorliegt, die schwer oxydierbar ist, oder ob ein Gleichgewicht zwischen zwei Formen besteht, aus dem die leichter oxydierbare entfernt wird. Unsere Versuche zeigen, daß in Salpetersäure allein die Form beständig ist, die von diesem starken Oxydationsmittel auch nicht spurenweise angegriffen wird. Welche Konstitution dieser Form der phosphorigen Säure zukommt, kann aus diesen Versuchen natürlich nicht abgeleitet werden. Wir werden den Einfluß der Wasserstoff-ionen-Konzentration auf die Oxydation der phosphorigen Säure genauer untersuchen, um die Verhältnisse schärfer zu präzisieren.

Die Beobachtung, daß phosphorige Säure durch Salpetersäure nicht angegriffen wird, haben wir während einer andersgerichteten Phosphor-Untersuchung gemacht, für deren Unterstützung wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft auch an dieser Stelle ergebenst danken.

<sup>3)</sup> Steele, Journ. chem. Soc. London **93**, 2203 [1908], E. Orlow, C. **1914**, II 375, Mitchell, Journ. chem. Soc. London **125**, 1013 [1924], haben den Einfluß der Wasserstoff-Ionen-Konzentration bei der Oxydation durch Jod festgestellt und bereits auf das Bestehen zweier Formen der phosphorigen Säure geschlossen, wobei ihre Formulierungen jedoch von unserer im einzelnen abweichen. Mitchell z. B. schreibt der „normalen Form“ Oxydierbarkeit durch  $J_2$ -Moleküle, der „zweiten Form“ Oxydierbarkeit durch  $J_2$ -Ionen zu. <sup>4)</sup> Manchot u. Steinhäuser, Ztschr. anorg. Chem. **138**, 304 [1924].

### Beschreibung der Versuche.

Um auszuschließen, daß die Passivität der phosphorigen Säure gegenüber Salpetersäure einem bestimmten Präparat zukam, wurden drei zu sehr verschiedenen Zeiten bezogene Präparate von phosphoriger Säure (Kahlbaum, kryst.) verwandt. Die Säure war frei von Halogenwasserstoff: Erst einige Gramm Substanz gaben eine schwache Trübung von Silberhalogenid. Von den Präparaten wurden ungefähr 10-proz. Lösungen hergestellt, die untereinander etwas differierten (10.4-, 10.4-, 10.7-vol.-proz.). Zur Vereinfachung sind im folgenden alle Versuchszahlen auf eine genau 10-vol.-proz. Lösung umgerechnet.

Die Salpetersäure ( $d^{18} = 1.40$ ; 65 Gew.-Proz.  $\text{HNO}_3$ ) war farblos und enthielt keine analytisch feststellbaren Verunreinigungen.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß je 10 ccm der 10-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_3$ -Lösung (also genau 1.000 g  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) mit wechselnden, aus den Tabellen ersichtlichen Mengen Salpetersäure und Wasser versetzt wurden und die Lösungen in kleinen, mit Uhrgläsern bedeckten Erlenmeyer-Kolben auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Die Temperatur der Lösungen war 88—92°. Nach beendetem Erhitzen wurden sie mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und in 10 ccm dieser verdünnten Lösungen die phosphorige Säure durch Jod-Titration<sup>5)</sup> bestimmt: Versetzen mit überschüssigem  $\text{NaHCO}_3$ , Hinzufügen eines Überschusses von 0.1-n. Jodlösung, 1-stdg. Stehenlassen bei Zimmer-Temperatur, Zurücktitation mit 0.1-n. arseniger Säure. — Bei einigen Versuchen wurde die Salpetersäure im Vakuum-Exsiccator über Kaliumhydroxyd verdunstet und im salpetersäure-freien Rückstand die phosphorige Säure durch Jod-Titration und durch die Kalomel-Methode in der Modifikation von Manchot<sup>6)</sup> bestimmt.

Ausgangslösung: 10 ccm der 10-proz. Lösung von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  wurden mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und in je 10 ccm dieser verdünnten Lösung die Konzentration durch Jod-Titration bestimmt. Zur Kontrolle wurden ferner je 10 ccm mehrfach mit Königswasser oxydiert und die entstandene Phosphorsäure gravimetrisch bestimmt. Durch die Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Werte ist gleichzeitig die Reinheit der phosphorigen Säure bewiesen.

24.37 ccm 0.1-n. Jod, entspr. 100.0 mg  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . — 2.198 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 24  $\text{MoO}_3$ , entspr. 100.3 mg  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . — 2.181 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 24  $\text{MoO}_3$ , entspr. 99.5 mg  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

#### A. Versuche mit stickoxyd-haltiger Salpetersäure.

200 ccm der reinen Salpetersäure wurden mit 5 ccm roter rauchender Salpetersäure versetzt. Nach Beendigung des Erhitzens wurden die Lösungen durch Harnstoff-Zusatz von Stickoxyden befreit.

Vers. Nr.	Zusammensetzung der erhitzten Lösungen			Gew.-Proz. $\text{HNO}_3$ in d. Lösg.	Dauer des Erhitzens in Min.	ccm 0.1-n. Jod für 10 ccm d' auf 100 ccm aufgefüllt. Lösg.	%, $\text{H}_3\text{PO}_3$ wiedergel.	
	ccm $\text{HNO}_3$	ccm $\text{H}_2\text{O}$	ccm $\text{H}_3\text{PO}_3$					
1	40	—	10	55	45	0.05	0.2	} Lösg. stark braun Lösg. schwach gelb
2	30	10	10	44	45	1.05	4.3	
3	20	20	10	31	45	22.69	93.1	
4	10	30	10	17	45	24.24	99.5	

<sup>5)</sup> A. Schwicker, Ztschr. analyt. Chem. 78, 103 [1929]; L. Wolf u. W. Jung, Dissertat. von W. Jung, Berlin 1931.

<sup>6)</sup> Manchot und Steinhäuser, l. c. — Die in den Lehrbüchern angegebene Methode der Reduktion in salzsaurer Lösung führte uns ebenso wie Rosenheim u. Pinsker, Ztschr. anorgan. Chem. 64, 327 [1909], und Manchot zu Werten, die 20—40% unter den theoretischen lagen.

## B. Versuche mit reiner Salpetersäure.

Vers. Nr.	Zusammensetzung der erhitzten Lösungen ccm ccm ccm HNO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	Gew.-Proz. HNO <sub>3</sub> in d. Lösg.	Dauer d. Erhitzens in Min.	ccm 0.1-n. Jod für 10 ccm d. auf 100 ccm angefüllt. Lösg.	% H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> wiedergef.	
5	40 — 10	55	90	24.28	99.6	} HNO <sub>3</sub> im Vakuum entfernt. Lösg. schwach gelb
5a	40 — 10	55	45	24.37	100.0	
5b	40 — 10	55	45	(0.5796 g HgCl)	100.7	
5c	40 — 10	55	45	24.38	100.0	
6	30 10 10	44	90	24.07	98.8	
6a	30 10 10	44	45	24.43	100.2	
7	10 30 10	17	90	24.34	99.9	
8	5 35 10	8.5	150	24.26	99.5	
9	3 37 10	5	150	24.28	99.6	
10	1.5 38.5 10	2.5	150	24.28	99.6	

## C. Versuche mit harnstoff-haltiger Salpetersäure.

Die Salpetersäure wurde vor den Versuchen mit 1% ihres Gewichtes an Harnstoff aufgekocht.

Vers. Nr.	Zusammensetzung der erhitzten Lösungen ccm ccm ccm HNO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	Gew.-Proz. HNO <sub>3</sub> in d. Lösg.	Dauer d. Erhitzens in Min.	ccm 0.1-n. Jod für 10 ccm d. auf 100 ccm angefüllt Lösg.	% H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> wiedergef.	
11	40 — 10	55	180	24.35	99.9	—
12	30 10 10	44	180	24.33	99.8	—
13	20 20 10	31	180	24.33	99.8	—
14	10 30 10	17	180	24.32	99.8	—

## 369. Leonidas Zervas: Über Benzyliden-glucose und ihre Verwendung zu Synthesen: 1-Benzoyl-glucose.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingegangen am 6. August 1931.)

Verbindungen einer Reihe von Glucosiden mit aromatischen Aldehyden sind in kristallisierter Form seit langem, zum erstenmal von W. Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma<sup>1)</sup>, erhalten worden. Diese Verbindungen haben an Interesse gewonnen, seitdem man festgestellt hat, daß die Arylidengruppe sich durch katalytische Hydrierung<sup>2)</sup> aus ihrer acetalischen Bindung sehr leicht abspalten läßt:

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 25, 153 [1906].

<sup>2)</sup> T. Kariyone u. Y. Kimura, C. 1927, I 1825; K. Freudenberg, H. Toepfer u. C. C. Andersen, B. 61, 1759 [1928]; F. Sigmund, Akad. Wiss. Wien 138, 607 [1929]; M. Bergmann, N. M. Carter, B. 68, 1684, 2399 [1930]; Ztschr. physiol. Chem. 191, 211 [1930].