

Schicht nach Abdunsten des gelösten Äthers alkalisch gemacht, mit NaCl gesättigt und mit Wasserdampf 20 ccm in ein Meßkölbchen überdestilliert. Der Inhalt des Meßkölbchens wurde gut durchgemischt, ein Teil zur Nicotin-Bestimmung verwendet und mit einem weiteren Anteil die Drehung bestimmt:

1.4981 g des Dampf-Destillates wurden mit 10-proz. KOH auf 2 ccm aufgefüllt;  $\alpha_D^{25} = -0.60^\circ$ . Da 5 ccm des Dampf-Destillates 0.1889 g Nicotin-Dipikrat lieferten, betrug  $[\alpha]_D^{25} = -81.1^\circ$  (1-dm).

1 ccm des Dampf-Destillates wurde zur Darstellung des Nicotin-Trinitro-*m*-kresolates mit einer wäßrigen Lösung von Trinitro-*m*-kresol versetzt. Das Trinitro-*m*-kresolat schmolz bei 207—208°. Im Gemisch mit reinem *l*-Nicotin-Trinitro-*m*-kresolat keine Depression.

1 ccm des Dampf-Destillates wurde mit einer methylalkohol. Lösung von 0.04 g Pikrolonsäure gefällt. Das ausgeschiedene Dipikrolonat schmolz im Vakuum-Röhrchen bei 219° und gab im Gemisch mit *l*-Nicotin-Dipikrolonat keine Schmp.-Depression.

Der Rest des Dampf-Destillates wurde stark alkalisch gemacht und nach dem Sättigen mit NaCl mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde filtriert und mit überschüssigem Jodmethyl über Nacht bei 20—25° stehen gelassen. Das ausgeschiedene Dijodmethylat wurde mit wenig kaltem Methylalkohol verrieben und abgesaugt. Schmp. 221° im Vak.-Röhrchen, in der Mischprobe mit Nicotin-Dijodmethylat keine Depression.

$c = 4.04$  (H<sub>2</sub>O; 1-dm-Rohr)...  $\alpha_D^{25} = +0.73^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} = +18.1^\circ$ .

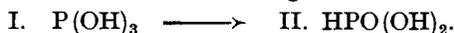
Frisch dargestelltes *l*-Nicotin-Dijodmethylat zeigte unter gleichen Bedingungen  $[\alpha]_D^{25} = +18.4^\circ$ .

### 330. Bruno Blaser: Die Hydrolyse des Phosphortrichlorids.

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

(Eingegangen am 23. Juli 1935.)

1925 hat A. D. Mitchell<sup>1)</sup> festgestellt, daß Hydrolysate von Phosphortrichlorid kurz nach ihrer Herstellung schneller Jod verbrauchen als gleich-konzentrierte, einige Stunden alte Lösungen und diese Tatsache damit erklärt, daß die frisch bereiteten Lösungen eine isomere Form der phosphorigen Säure enthalten, der wahrscheinlich die Formel I zukommt, und die allmählich in die normale, weniger reaktionsfähige phosphorige Säure mit der wahrscheinlichen Formel II übergeht:



Die von Mitchell beobachteten Effekte sind klein und klingen schnell ab: nur etwa 2% der aus dem Phosphortrichlorid entstehenden Verbindungen werden von Jod schneller oxydiert als normale phosphorige Säure; nach 2-stdg. Aufbewahren ist kein Unterschied gegenüber normaler phosphoriger Säure festzustellen. Bei genauerer experimenteller Durcharbeitung erscheinen die aus den Versuchen gezogenen Schlüsse als bedenklich.

Ein nach den Angaben A. D. Mitchells bereitetes Hydrolysat (Einschmelzen des mehrfach fraktionierten Phosphortrichlorids in dünne Glaskügelchen, Zertrümmern der Glaskügelchen durch heftiges Schütteln unter Wasser) enthält die berechneten Mengen Phosphor und Chlor (das Phosphor-

<sup>1)</sup> A. D. Mitchell, Journ. chem. Soc. London **127**, 336 [1925].

trichlorid war nach diesen Analysen 99.71- bzw. 99.94-proz.), wodurch die Reinheit des verwendeten Phosphortrichlorids bewiesen wird. Analysiert man jedoch die gleiche Lösung nach mehrstündigem Stehen durch Jod-Titration in bicarbonat-alkalischer Lösung auf phosphorige Säure, so findet man nach dieser für phosphorige Säure spezifischen, vorzüglichen Bestimmungsmethode<sup>2)</sup>, daß etwa 5% des angewandten Phosphortrichlorids nicht in phosphorige Säure übergegangen sind (Vers. 1 : 95.4, 94.8% d. Th. gef.). Offenbar disproportionieren sich bei der Wasser-Einwirkung 5% des Phosphortrichlorids zu Verbindungen, die in bicarbonat-alkalischer Lösung nicht von Jod angegriffen werden. Eine Disproportionierung macht sich auch dadurch bemerkbar, daß die Hydrolysate schwach, aber deutlich nach „Phosphin“ riechen. Die Menge des „Phosphins“ ist zwar so klein, daß die von Mitchell beobachteten Tatsachen nicht damit erklärt werden können, wie es dieser Autor bereits nachgewiesen hat; wohl aber liegen die Effekte Mitchells (2%) innerhalb der Grenzen des Phosphortrichlorids, das keine phosphorige Säure liefert (5%).

Zu eindeutigeren Ergebnissen gelangt man, wenn man die nach der Methodik Mitchells bereiteten Lösungen sofort nach ihrer Herstellung mit Natriumbicarbonat versetzt, um die freie Chlorwasserstoffsäure zu binden. Bei einem solchen Versuch (Vers. 2) fand man z. B. durch Jod-Titration in bicarbonat-alkalischer Lösung unmittelbar und mehrere Tage nach der Herstellung nur 72.6% der berechneten Menge phosphoriger Säure; machte man jedoch die Lösung mineralsauer und ließ kurze Zeit stehen, so konnte man nach der gleichen Bestimmungs-Methode 94.8% der theoretischen Menge phosphoriger Säure feststellen. Aus diesem Versuch geht hervor, daß bei der Hydrolyse des Phosphortrichlorids mit reinem Wasser 22.2% des Phosphortrichlorids in eine Verbindung übergingen, die in bicarbonat-alkalischer Lösung beständig und widerstandsfähig gegen Jod ist, und die in saurer Lösung ziemlich schnell in normale phosphorige Säure übergeht.

Für die Zusammensetzung dieser Verbindung bestehen mehrere Möglichkeiten, die Verbindung ist: 1) eine dichlor- bzw. monochlor-phosphorige Säure, 2) ein Polymeres oder 3) ein Isomeres der normalen phosphorigen Säure. Man kann 1) wohl wegen der großen Beständigkeit der Verbindung ausschließen. Es wurde zudem festgestellt, daß eine angesäuerte Lösung ihre Acidität nicht merklich ändert, während chlor-phosphorige Säuren durch Hydrolyse Chlorwasserstoff bilden müßten. Das Vorliegen einer polymeren phosphorigen Säure läßt sich nach der Entstehungsart und den analytischen Eigenschaften der Verbindung schwer verstehen, so daß die Annahme 3), nach der die Verbindung ein Isomeres der normalen phosphorigen Säure ist, wohl die einzige ist, die mit den bisherigen experimentellen Ergebnissen in ungezwungener Übereinstimmung ist. Eine endgültige Entscheidung wird jedoch wohl erst die präparative Behandlung der Reaktion bringen, so daß im folgenden die Verbindung nur als „neue Säure“ bezeichnet wird.

Zunächst wurde versucht, ob die Verbindung in besserer Ausbeute entsteht, wenn man Phosphortrichlorid nicht mit reinem Wasser, sondern mit Natriumbicarbonat-Lösungen zersetzt (Vers. 4). Unter dieser Bedingung gingen 32.4 (26.2)% des Phosphortrichlorids in die „neue Säure“ über, gleichzeitig wuchs aber auch der Grad der Disproportionierung; denn nur 88.5 (81.8)%

<sup>2)</sup> Schwicker, Ztschr. analyt. Chem. 78, 103 [1929]; L. Wolf u. W. Jung, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 201, 337, 347 [1931].

des Phosphortrichlorids waren nach der Säure-Behandlung als normale phosphorige Säure festzustellen. Umsatz mit stärker alkalischen Lösungen führte zu noch schlechteren Ergebnissen.

Um diese Disproportionierung zu vermeiden bzw. zu verkleinern, wurde nunmehr Phosphortrichlorid-Dampf hydrolysiert. Gewogene Mengen Phosphortrichlorid wurden in einer Waschflasche durch einen trocknen Stickstoffstrom verflüchtigt und das mit dem Säurechlorid beladene Gas durch eine feine Capillare in eine heftig durchgerührte, eiskalte Bicarbonat-Lösung geleitet. Beim Einleiten in eine 10-proz. Kaliumbicarbonat-Lösung gingen 25.9% des Phosphortrichlorids in die „neue Säure“ über, und nur noch 8.9% des Phosphortrichlorids gaben nach der Säure-Behandlung keine phosphorige Säure; bei Verwendung einer 20-proz. Kaliumbicarbonat-Lösung waren die entsprechenden Zahlen 19.2 und 6.7% (Vers. 5). Der Grad der Disproportionierung war also kleiner, gleichzeitig zeigten diese Versuche, daß Anwendung stärker alkalischer Lösungen auf die Ausbeute an „neuer Säure“ nicht günstig wirkte.

Bei Versuchen mit Natriumacetat-Essigsäure-Pufferlösungen (Vers. 6) mit einem ungefähren<sup>3)</sup> Anfangs- $p_{\text{H}}$  von 5.7 wurden 43.8% des Phosphortrichlorids in die „neue Säure“ übergeführt; 6.7% hatten sich disproportioniert. Schließlich zeigten Versuche mit Phosphat-Pufferlösungen (Vers. 7), mit einem ungefähren Anfangs- $p_{\text{H}}$  von 6.3, Ausbeuten von 73.7% „neuer Säure“ bei einer Disproportionierung von 4.3% des Phosphortrichlorids.

Der analytische Nachweis der „neuen Säure“ ist auf ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Jod in bicarbonat-alkalischer Lösung begründet. Ließ man bicarbonat-haltige Lösungen der Verbindung 6 Stdn. bei 27° mit einem Jod-Überschuß stehen, so wurde keine Spur Jod verbraucht, während normale phosphorige Säure in kleinsten Konzentrationen innerhalb 45 Min. quantitativ oxydiert wird (Vers. 3a). Auch in saurem Medium ist die Widerstandsfähigkeit gegen Jod groß. Wurden Lösungen, die 3.4 ccm 0.1-n. „neuer Säure“ enthielten, angesäuert und mit einem Jod-Überschuß versetzt, so wurden in 20 Min. nur 0.29 ccm 0.1-n. Jodlösung verbraucht (Vers. 2c). Es wurden also nur etwa 9% der „neuen Säure“ oxydiert, obgleich die Verbindung bei der angewandten Acidität zum Teil noch nach 5 Min. erhalten ist. Ob die Verbindung in saurer Lösung schwerer oder leichter oxydierbar als normale phosphorige Säure ist, wurde bisher nicht festgestellt, auf jeden Fall ist sie auch in diesem Medium schwer oxydierbar. Es sei in diesem Zusammenhang auf die schwere Oxydierbarkeit des Phosphortrichlorids hingewiesen, das nur mit stärksten Oxydantien (Kaliumchlorat) in Phosphoroxychlorid übergeführt werden kann.

Die Beständigkeit der Verbindung in annähernd neutralen Lösungen ist groß. In bicarbonat-haltigen Lösungen war nach 67-stdg. Stehen bei 25° keine Veränderung im Gehalt festzustellen (Vers. 2). Auch in schwach sauren Puffer-Lösungen war die Geschwindigkeit der Umlagerung in normale phosphorige Säure sehr klein (Vers. 6, 7). In mineralsauren Lösungen dagegen tritt diese Umlagerung schnell, jedoch mit meßbarer Geschwindigkeit, ein (Vers. 2a, b). In Lösungen, die etwa 0.10-n. an Chlorwasserstoff waren, hatten sich nach 5 Min. langem Stehen bei 25° 68% der „neuen Säure“ in normale phos-

<sup>3)</sup> Die angegebenen  $p_{\text{H}}$ -Werte gelten für 0.2- bzw. 0.067-molare Puffer-Lösungen, während die Molarität bei den Versuchen 1.6 bzw. 1.15 war.

phorige Säure umgelagert, während in Lösungen, die 0.28-n. an Chlorwasserstoff waren, nach 35 Min. langem Stehen bei 25° keine „neue Säure“ mehr festzustellen war.

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß sich bei der Hydrolyse des Phosphortrichlorids in Ausbeuten bis zu 75% d. Th. eine bisher unbekannte Verbindung bildet, die in annähernd neutralen Lösungen außerordentlich beständig ist, in mineralsaurer Lösung jedoch ziemlich schnell in normale phosphorige Säure übergeht. Von normaler phosphoriger Säure ist die Verbindung durch ihre große Widerstandsfähigkeit gegen Jod in saurer und bicarbonat-alkalischer Lösung unterschieden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf andere Säure-halogenide, insbesondere Arsen-trichlorid und Thionylchlorid, ausgedehnt.

### Beschreibung der Versuche.

Phosphortrichlorid „Kahlbaum“ für wissenschaftliche Zwecke wurde in einer Schlift-Apparatur fraktioniert; trotz konstanten Siedepunkts wurde nur die Mittelfraktion verwendet. Für die Versuche wurde das  $\text{PCl}_3$  in dünnwandige Glaskügelchen eingeschmolzen. Der Titer der Normallösungen (Kahlbaum) wurde kontrolliert.

Versuch 1: 1.8634 g  $\text{PCl}_3$  wurden unter heftigem Schütteln mit 100 ccm eiskaltem Wasser zersetzt und die Lösung auf 250 ccm aufgefüllt. 20 ccm Lösung entsprachen nach 24 Stdn.: 1) 1.945 (1.947) g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 24  $\text{MoO}_3$  (nach Oxydation durch Brom in bicarbonat-alkalischer und saurer Lösung); 2) 32.76 ccm  $\text{AgNO}_3$  0.1-n. (nach Volhard, bei der Berechnung wurden 0.7% des Wertes subtrahiert); 3) 20.70 ccm  $\text{J}_2$  0.1-n (in bicarbonat-alkalischer Lösung). Der Gehalt des verwendeten  $\text{PCl}_3$  war also nach 1) 99.71, nach 2) 99.94 und nach 3) 95.41%.

Versuch 2: 1.6006 g  $\text{PCl}_3$  wurden unter heftigem Schütteln mit 100 ccm eiskaltem Wasser zersetzt und die homogene Lösung 20 Sek. nach Reaktionsbeginn in eine turbinierte Lösung von 6 g Natriumbicarbonat in 75 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  eingegossen. Die auf 300 ccm aufgefüllte Lösung war also an überschüssigem  $\text{NaHCO}_3$  0.08-n. 30 ccm Lösung gaben 2.060 (2.071) g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 24  $\text{MoO}_3$ ; 20 ccm Lösung entsprachen 11.1 ccm  $\text{J}_2$  0.1-n, nach 67-stdg. Stehen bei 25° 11.1 ccm  $\text{J}_2$  0.1-n, nach kurzem Erwärmen mit  $\text{HCl}$  14.5 ccm  $\text{J}_2$  0.1-n. 94.8% des  $\text{PCl}_3$  sind also in phosphorige Säure übergegangen, die Lösung enthält unmittelbar und 67 Stdn. nach der Herstellung 72.6% normale  $\text{H}_3\text{PO}_3$  und 22.2% „neue Säure“.

Beständigkeit der Verbindung in saurer Lösung.

a) Eine Mischung von 20 ccm Lösung, 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und 5 ccm 1.0-n. Salzsäure entsprach nach 5 Min. langem Stehen bei 25° 13.4 ccm  $\text{J}_2$  0.1-n, enthielt also noch 7.2% „neue Säure“.

b) Eine Mischung aus 20 ccm Lösung und 10 ccm  $\text{HCl}$  1.0-n. entsprach nach 35 Min. langem Stehen bei 25° 14.5 ccm  $\text{J}_2$  0.1-n., enthielt also keine „neue Säure“ mehr.

Einwirkung von Jod in saurer Lösung.

c) 20 ccm Lösung; 5 ccm 1.0-n. Salzsäure, 10 ccm  $\text{J}_2$  0.1-n. wurden möglichst schnell hintereinander gemischt. Nach 20 Min. langem Stehen bei

25<sup>o</sup> wurde mit 9.71 ccm Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1-n. das noch vorhandene Jod fortgenommen. Theoretischer Verbrauch für „neue Säure“ 3.4 ccm J<sub>2</sub> 0.1-n.

Versuch 3: Eine wie unter Versuch 2 bereitete Lösung aus 1.8227 g PCl<sub>3</sub> in 300 ccm enthielt sofort und 48 Stdn. nach der Herstellung 67.9% normale H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> und 25.5% „neue Säure“.

#### Einwirkung von Jod in bicarbonat-alkalischer Lösung.

a) Eine auf 250 ccm aufgefüllte Mischung aus 100 ccm Lösung, 5 g NaHCO<sub>3</sub> und 100 ccm J<sub>2</sub> 0.1-n. zeigte in 50 ccm nach 45 Min. langem Stehen bei 27<sup>o</sup> den auf normale H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> entfallenden Verbrauch von 12.0 ccm J<sub>2</sub> 0.1-n.; danach war innerhalb 6 Stdn. kein weiterer Verbrauch festzustellen. Theoretischer Verbrauch für „neue Säure“ 4.5 ccm J<sub>2</sub> 0.1-n.

Versuch 4: 1.5074 (0.9484) g PCl<sub>3</sub> wurden unter heftigem Schütteln mit 150 ccm einer 6-proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung zersetzt. Die Lösungen enthielten 56.1 (55.6) % normale H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, 32.4 (26.2) % „neue Säure“, also insgesamt 88.5 (81.8) % phosphorige Säure.

Versuch 5: Ein sorgfältig getrockneter Stickstoffstrom wurde mit einer Geschwindigkeit von 6—8 l/Stde. durch eine Waschflasche geleitet, in der vor Beginn des Versuches das betreffende, mit PCl<sub>3</sub> gefüllte Glaskügelchen zerbrochen wurde, und das mit PCl<sub>3</sub> beladene Gas durch eine feine Capillare in eine heftig turbinierte Bicarbonat-Lösung geleitet.

2.4699 (2.2195) g PCl<sub>3</sub> wurden mit 150 ccm einer 10-(20-)proz. KHCO<sub>3</sub>-Lösung innerhalb 2 Stdn. umgesetzt. Die Lösungen enthielten 65.2 (74.1) % normale H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, 25.9 (19.2) % „neue Säure“, insgesamt also 91.1 (93.3) % phosphorige Säure.

Versuch 6: 1.0483 g PCl<sub>3</sub> wurden nach der Anordnung des Versuches 5 in Dampfform in eine Mischung von 33.7 g CH<sub>3</sub>.COONa + 3 H<sub>2</sub>O, 20 ccm CH<sub>3</sub>.COOH 1-n. und 140 ccm H<sub>2</sub>O eingeleitet. Kurz vor Beendigung des Versuches wurden der Lösung zum Neutralisieren eines Teiles der freien Essigsäure 3 g NaHCO<sub>3</sub> zugesetzt. 30 ccm der auf 250 ccm aufgefüllten Lösung gaben 1.636 (1.633) g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 24 MoO<sub>3</sub>. 20 ccm entsprachen nach 0, 44, 92, 141 Stdn. 6.0, 7.9, 8.9, 9.7 ccm J<sub>2</sub> 0.1-n., während nach dem Ansäuern mit HCl 11.3 ccm J<sub>2</sub> 0.1-n. verbraucht wurden. 93.3% des PCl<sub>3</sub> waren also in phosphorige Säure übergegangen, und zwar enthielten die Lösungen nach 0, 44, 92, 141 Stdn. 43.8, 28.1, 19.8, 13.3% „neue Säure“.

Versuch 7: In gleicher Anordnung wie bei Versuch 5 wurden 1.2124 g PCl<sub>3</sub> in Dampfform in eine Mischung von 7.1 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O, 22.5 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O und 150 ccm H<sub>2</sub>O eingeleitet. 20 ccm der auf 250 ccm aufgefüllten Lösung verbrauchten nach 0, 22, 46, 70, 137, 185, 234 Stdn. 3.1, 3.5, 4.0, 4.6, 6.0, 6.9, 7.6 ccm J<sub>2</sub> 0.1-n., während die sauer gewesene Lösung 13.5 ccm J<sub>2</sub> 0.1-n. verbrauchte. 95.7% des PCl<sub>3</sub> hatten also phosphorige Säure gegeben; nach 0, 22, 46, 70, 137, 185, 234 Stdn. enthielten die Lösungen 73.7, 70.8, 67.3, 63.1, 53.2, 46.8, 41.8% „neue Säure“.