

Um ein Bild von der Güte des Nachlaufes zu gewinnen, überführten wir 1.8 g deselben nach C. Paal²⁾ in das Dioxim. Es kristallisierten 2.1 g (90% d. Th.) rohes, unscharf bis 129° schmelzendes Dioxim aus, welches nach Umlösen aus Wasser den richtigen Schmp. 136° zeigte.

Bei der Destillation mehrerer, vereinigter Hauptläufe über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne ging Acetonylacetone vom Sdp.₁₆ 81–82° mit $n_D^{20} = 1.4253$ einheitlich über (Lit.: $n_D^{20} = 1.428^8$); $n_D^{17} = 1.42395^{27}$)

82. Burekhardt Helferich und Ursula Baumann: Notiz über die Löslichkeit von Phosphorsäure in organischen Lösungsmitteln

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 23. Februar 1952)

Phosphorsäure ist in vielen organischen Lösungsmitteln löslich, was zu ihrer Isolierung benützt werden kann. Eine kristallisierte Verbindung von Phosphorsäure mit Dioxan wird beschrieben.

Schüttelt man wäßrige Lösungen von Phosphorsäure mit Äther, so gehen Anteile der Phosphorsäure in den Äther, um so mehr, je konzentrierter die wäßrige Lösung ist.

Bei Verwendung von H_3PO_4 mit nur 17.5% Wasser gehen nicht weniger als 9.87 g H_3PO_4 in 50 cm absol. Äther. Bei höherem Wassergehalt der Phosphorsäure-Lösung fällt die in den Äther gehende Menge Phosphorsäure stark ab. Aber bei 20.5-proz. Säure sind es immer noch 0.15 g H_3PO_4 in 50 cm Äther.

Dieser Befund erscheint nicht unwichtig bei Bestimmungen von Phosphor als Phosphorsäure, z. B. in Legierungen. Beim Ausschütteln von wäßrigen Phosphorsäure-Lösungen mit organischen Lösungsmitteln muß damit gerechnet werden, daß Phosphorsäure in den Äther geht.

Die Lösung hochkonzentrierter Phosphorsäure in Äther enthält auch Wasser, mehr als die weniger konzentrierten Lösungen. Das Gewichtsverhältnis (in 50 cm Lösung) ist 9.87 g H_3PO_4 zu 2.09 g Wasser, das molare Verhältnis sehr angenähert 1 : 1, nämlich 1.15. Vielleicht ist die Phosphorsäure als Monohydrat im Äther.

Erwähnt sei daher in diesem Zusammenhang, daß es gelegentlich gelang, Kristalle zu isolieren, die nach ihrer Zusammensetzung ein Monohydrat der Phosphorsäure zu sein schienen, und die erst durch Verwittern in das bekannte Halbhydrat übergingen. Die Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen.

Die Löslichkeit wasserarmer Phosphorsäure in Äther kann ausgenützt werden, um aus Phosphaten oder phosphathaltigen Lösungen sehr reine Phosphorsäure zu gewinnen. Setzt man z. B. Calciumphosphat mit etwas weniger als der berechneten Menge Schwefelsäure in der Kugelmühle um und extrahiert dann, ebenfalls in der Kugelmühle, mit Äther, so kann aus der ätherischen Lösung durch Eindampfen Phosphorsäure in sehr guter Ausbeute und sehr rein, schwefelsäurefrei, gewonnen werden¹⁾.

¹⁾ Zusatz bei der Korrektur (4. 4. 1952): Nach Abschluß der Arbeit erhielten wir Kenntnis von einem USA-Patent von R. u. M. F. Cross Nr. 2 493 915 (Chem. Abstr. 44, 2712 c [1950]), das ebenfalls die Löslichkeit der H_3PO_4 in organ. Lösungsmitteln zur Gewinnung der Säure aus Phosphaten beschreibt.

Sehr leicht löslich ist das kristallisierte Halbhydrat der Phosphorsäure auch in einer ganzen Reihe weiterer organischer Lösungsmittel. Benzonitril löst mindestens 1 Gewichtsteil in 2 Volumteilen. Von Aceton, Methyläthylketon, Essigester, Malonester, Tetrahydrofuran genügt schon ein Volumteil auf ein Gewichtsteil kristallisiertes Halbhydrat $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ zur Lösung.

Aus konz. etwa 80-proz. wasserhaltiger Phosphorsäure, besser aus der Lösung des Halbhydrats in Benzonitril, gelang es, eine kristallisierte Verbindung von Phosphorsäure mit Dioxan der Formel $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4$ in guter Ausbeute zu erhalten. Man darf sie vielleicht als ein Di-oxoniumsalz auffassen. Auch in den anderen oben angegebenen sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln könnte die große Löslichkeit vielleicht auf der Bildung solcher Oxoniumsalze beruhen.

Hrn. Walter Püschel sind wir für seine Unterstützung bei dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Lösung von Phosphorsäure in Äther

Je 50 ccm absol. Äther wurden mit je 2 ccm wäbr. Phosphorsäure von 20.5%, von 38%, von 64% und ebenso mit mehr als 12 g Phosphorsäure von 82.5% mehrere Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt; die äther. Schicht wurde möglichst quantitativ abgetrennt und in ihr nach Verdampfen des Äthers die Phosphorsäure gravimetrisch mit Ammoniummolybdat, außerdem das gleichzeitig im Äther gelöste Wasser*), bestimmt:

Angew. H_3PO_4	20.5-proz.	38-proz.	64-proz.	82.5-proz.
In 50 ccm Äther:				
g H_3PO_4	0.15	0.30	0.98	9.87
g H_2O	1.58	1.16	0.60	2.09

*) Zur Wasserbestimmung wurde in einer abgemessenen Probe der Äther-Lösung der Äther abgedunstet, der Rückstand gewogen, in ihm die H_3PO_4 quantitativ bestimmt und ihr Gewicht vom Gewicht des Rückstandes abgezogen.

Dioxan $\cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4$

5 g krist. Phosphorsäure, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (entspr. 2 Moll.) werden unter Schütteln in 10 ccm Benzonitril gelöst und dann tropfenweise 2 ccm Dioxan (entspr. 1 Mol.) zugegeben. Die bei den ersten Tropfen einsetzende Trübung wird beim Reiben, besser beim Animpfen, rasch kristallin: rechtwinklig begrenzte dünne Plättchen. Nach etwa 5 Min. werden 10 ccm trockener Petroläther (Sdp. 50–80°) zugegeben; nach gutem Durchkneten wird der Niederschlag rasch abgesaugt, auf der Nutsche einige Male mit je 10 ccm Petroläther gewaschen und im Exsiccator bei gewöhnl. Druck und gewöhnl. Temperatur über Calciumchlorid und Paraffin getrocknet. Ausb. 4 g (etwa 60% d.Th.). Die so hergestellte Verbindung ist stark hygroskopisch. Sie schmilzt, nach Sintern von etwa 68° an, bei 82–85°.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurde eine abgewogene Menge der Substanz zu 100 ccm in Wasser aufgelöst und mit n_{10} NaOH gegen Methylorange titriert. Außerdem wurde eine Elementaranalyse gemacht und das Dioxan als Trockenverlust unter dauerndem Abpumpen bei 65° (Methanoldampf) und 1.2 Torr (30 Stdn.) bestimmt. Die Substanz schmilzt dabei.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4$ (284.1) Ber. C 16.89 H 4.96 H_3PO_4 69.02 Dioxan 30.98
 Gef. C 15.01 H 4.87 H_3PO_4 70.23 Dioxan 31.89 (= Trockenverlust)

