

bis 1 Mol. Äthylenoxyd auf 1 Mol. Methylschwefelchlorid aufgenommen ist, und destilliert anschließend i. Vak., so geht bei 95°/13 Torr ein hellgelbes Öl über.

$C_3H_7O_2ClS$ (142.6) Ber. C 25.26 H 5.95 O 22.4 Cl 24.8 S 22.0

Gef. C 24.97 H 5.10 O 22.2 Cl 24.3 S 22.1

Methylsulfochlorid (XVIII): 16.4 g Methylschwefelchlorid läßt man bei -15° in eine Lösung von 5 ccm konz. Salpetersäure in 50 ccm Äther tropfen. Nun trocknet man mit Calciumchlorid, zieht Äther und nicht umgesetztes Methylschwefelchlorid i. Vak. ab, worauf bei 57°/11 Torr Methylsulfochlorid (XVIII) überdestilliert. Klares, farbloses, stechend riechendes Öl.

CH_3O_2ClS (114.5) Ber. C 10.48 H 2.63 O 27.94 Cl 30.9 S 28.0

Gef. C 11.09 H 2.76 O 26.90 Cl 30.0 S 28.7

Dimethyl-disulfoxyd (XIX): Zu einer Lösung von 16.4 g Methylschwefelchlorid in 10 ccm Äther tropft man bei -20° 10 ccm konz. Salpetersäure langsam zu. Das Reaktionsgemisch läßt man auf Raumtemperatur kommen, wobei sich zwei Schichten bilden. Nach Zufügen von 30 ccm Wasser und etwas Äther trennt man diese, schüttelt die äther. Schicht mit Soda, trocknet mit Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel und etwa noch vorhandene Nitrose Gase i. Vak. ab, worauf das Dimethyl-disulfoxyd (XIX) als wasserklare Flüssigkeit von scharfem Geruch bei 119°/16 Torr überdestilliert wird.

$C_2H_6O_2S_2$ (126.2) Ber. C 19.03 H 4.78 O 25.3 S 50.8

Gef. C 19.27 H 4.92 O 25.3 S 50.7

Methylschwefelrhodanid (XX): Man läßt 16.4 g Methylschwefelchlorid unter Rühren und guter Kühlung in eine methanol. Lösung von 19.4 g Kaliumrhodanid tropfen. Das Reaktionsgemisch gießt man in Eiswasser, trennt das sich abscheidende Öl von der wäßr. Phase, trocknet gut bei tiefer Temperatur mit Calciumchlorid und destilliert bei hohem Vakuum. Das Methylschwefelrhodanid (XX) vom Sdp._{0.2} 33° ist eine schwach gelbliche, dampf stechend riechende Flüssigkeit, die sich bald, auch beim Aufbewahren in Trockeneis, zersetzt.

89. Bruno Blaser: Über eine neue Säure des Phosphors*)

[Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Henkel & Cie. GmbH., Düsseldorf]

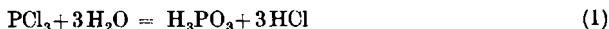
(Eingegangen am 31. Dezember 1952)

Aus Hydrolysaten von Phosphortribromid in Natriumhydrogencarbonat-Lösungen wurde das Natriumsalz einer Säure des Phosphors isoliert, deren durch Säure katalysierte Hydrolyse 2 Moll. Phosphorige Säure liefert und für die der Name „Diphosphorige Säure“ vorgeschlagen wird.

Diphosphorige Säure ($H_4P_2O_5$) bzw. ihr Natriumsalz kann durch Halogene quantitativ entweder zu Unterphosphorsäure ($H_4P_2O_6$) oder zu Pyrophosphorsäure ($H_4P_2O_7$) bzw. den Salzen dieser Säuren oxidiert werden.

Von der Pyrophosphorigen Säure Amats, die ebenfalls die Zusammensetzung $H_4P_2O_5$ hat, ist die neue Verbindung durch ihre Reaktionen scharf unterschieden.

Vor längerer Zeit wurde mitgeteilt¹⁾, daß durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Wasser oder Puffer-Lösungen Hydrolysate gewonnen werden können, die in bicarbonatalkalischer Lösung erheblich weniger Jod verbrauchen als der nach der Gleichung 1

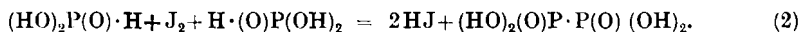


zu erwartenden Phosphorigen Säure entspricht. Es wurde damals festgestellt, daß sich der Jodverbrauch neutraler oder schwach alkalischer Hydrolysate auch bei längerem

*) Vorgetragen auf der Chemie-Dozenten-Tagung in Bonn, April 1950; vergl. Angew. Chem. 62, 338 [1950]. ¹⁾ B. Blaser, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1670 [1935].

Stehen nur langsam ändert, sich aber mit meßbarer Geschwindigkeit dem für Phosphorige Säure berechneten Wert nähert, falls die Lösungen gewisse Zeit angesäuert gestanden hatten. Da es damals nicht gelang, die dem analytischen Befund entsprechende „neue Säure“ oder ihre Salze in reiner Form zu gewinnen, blieb es unklar, ob in den Hydrolysaten eine isomere Form der normalen Phosphorigen Säure vorlag oder eine Säure mit 2 Phosphoratomen. Es wurde damals angenommen, daß die „neue Säure“ in bicarbonatalkalischer Lösung gegen Jod widerstandsfähig ist.

Später hat J. H. Kolutowska gefunden²⁾, daß sich unter meinen Versuchsbedingungen aus Phosphortrichlorid und bicarbonatalkalischen wäßrigen Lösungen Hydrolysate herstellen lassen, die nach einer Oxydation mit Jod bis zu 10% d. Th. an Unterphosphorsäure ergeben. Hydrolysate des Phosphortribromids enthielten nach Jod-Oxydation sogar Unterphosphorsäure-Mengen von 55% d. Theorie. Kolutowska war der Meinung, daß im Hydrolysat eine tautomere Form der Phosphorigen Säure enthalten ist, die in bicarbonatalkalischer Lösung durch Jod zu Unterphosphorsäure oxydiert wird, z. B. nach der Gleichung 2:



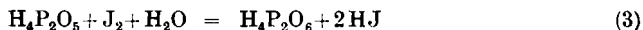
Es gelang nunmehr, aus den Hydrolysaten von Phosphortribromid in Natriumhydrogencarbonat-Lösungen das Natriumsalz einer Säure des Phosphors zu isolieren, die bei der Einwirkung von Jod in bicarbonatalkalischer Lösung in Unterphosphorsäure übergeht.

Zur Herstellung der Verbindung wurde Phosphortribromid in kalte Natriumhydrogencarbonat-Lösung eingetropft und der größte Teil des überschüssigen Natriumhydrogencarbonats durch HBr neutralisiert; das schwach alkalische, konzentrierte Hydrolysat wurde zur Abtrennung von Natriumbromid mit Alkohol gefällt und die ausgeschiedene Substanz durch mehrfach wiederholtes Umfällen mit Alkohol und Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Trotz zahlreicher Wiederholungen dieser Operationen ergaben sich zunächst schwankende Analysenwerte, bis festgestellt wurde, daß durch Nebenreaktionen entstandenes Natriumsubphosphat in die Kristallisate einging. Zur Abtrennung dieser Verunreinigung wurde die Tatsache benutzt, daß Natriumsubphosphat in kalter, verdünnter Natronlauge sehr schwer löslich ist. Aus stark alkalisch gemachten, vom ausgeschiedenen Natriumsubphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ befreiten Lösungen wurde durch Alkohol-Fällung ein Natriumsalz isoliert, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus heißem Wasser konstante Analysenwerte gab.

Nach den gefundenen Werten handelt es sich bei dem bei Zimmertemperatur lufttrockenen Salz um das Hydrat eines Trinatriumsalzes einer Säure mit 2 Phosphor-Atomen von der Formel $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Schon bei Temperaturen um 30° geht das 12-Hydrat in das 6-Hydrat $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ über. Durch Erhitzen auf 100° im Vakuum können die Hydrate ohne Zersetzung in die wasserfreie Verbindung $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_5$ übergeführt werden.

Ein Mol. der Verbindung verbraucht in bicarbonatalkalischer Lösung nach der Gleichung 3



²⁾ Z. anorg. allg. Chem. **230**, 310 [1937].

unter Bildung von Unterphosphorsäure 2 Atome Jod. Läßt man eine mineral-saure Lösung der Verbindung gewisse Zeit stehen, so tritt nach der Gleichung 4



quantitative Hydrolyse zu Phosphoriger Säure ein, und die anschließend mit Natriumhydrogencarbonat versetzte Lösung verbraucht nunmehr nach der Gleichung 5



doppelt soviel Jod wie die nichthydrolysierte Substanz. Wegen der Hydrolyse der Verbindung zu 2 Moll. Phosphoriger Säure wird vorgeschlagen, die dem Natriumsalz zugrunde liegende Säure „Diphosphorige Säure“ und ihre Salze „Diphosphite“ zu nennen.

Durch diesen Namen wäre die Verbindung von der „Pyrophosphorigen Säure“ Amats, die ebenfalls die Zusammensetzung $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ hat und ebenfalls bei der Hydrolyse 2 Moll. Phosphorige Säure liefert, unterschieden. Allerdings wird von manchen Autoren neuerdings auch die Säure Amats als „Diphosphorige Säure“ bezeichnet. Eine rationelle Nomenklatur wird erst nach völliger Konstitutionsaufklärung beider Säuren möglich sein.

Die durch Mineralsäuren katalysierte Hydrolyse der Diphosphorigen Säure verläuft bereits unter Bedingungen quantitativ, unter denen Unterphosphorsäure praktisch nicht hydrolysiert wird, z. B. in einigen Stunden in 20° warmen Lösungen, die 0.5 n an Chlorwasserstoff sind. Durch jodometrische Bestimmung der Phosphorigen Säure, die durch eine solche „Kalthydrolyse“ entsteht und durch jodometrische Bestimmung der Phosphorigen Säure, die durch eine vollständige Hydrolyse (im folgenden „Totalhydrolyse“ genannt) gebildet wird, können Diphosphorige Säure und Unterphosphorsäure deshalb nebeneinander bestimmt werden. Sorgfältig gereinigte Diphosphite zeigen Übereinstimmung zwischen den Werten der Kalt- und Totalhydrolyse; kleinere Abweichungen sind wohl noch durch geringe Verunreinigungen mit Subphosphat bedingt.

Da Magnesia-Mixtur in mäßig konzentrierten Lösungen mit Diphosphiten keinen Niederschlag gibt, ist es auch möglich, aus unreinen Alkohol-Fällungen des Phosphortribromid-Hydrolysates die Beimengungen an Natriumsalzen anderer Säuren des Phosphors durch Magnesia-Mixtur zu entfernen. Aus der von Mg^{2+} befreiten Mutterlauge fällt Alkohol ein Natriumsalz, das bereits nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser rein ist.

Besonders das Verhalten der Diphosphorigen Säure bzw. ihrer Salze gegenüber verdünnten, wäßrigen Lösungen von Halogenen unterscheidet die Verbindung charakteristisch von den bisher bekannten Säuren des Phosphors.

Angesäuerte Lösungen der Verbindung verbrauchen Jod nur äußerst langsam, so daß schwierig zu entscheiden ist, ob die Diphosphorige Säure oder die durch Spaltung entstandene Phosphorige Säure die geringen Jodbeträge aufnehmen. In bicarbonatalkalischer Lösung dagegen werden schnell 2 Atome Jod aufgenommen, und zwar unter quantitativer Bildung von Unterphosphorsäure, wie es die argentometrische Titration³⁾ zeigte. Durch diese Reaktion

³⁾ L. Wolf u. W. Jung, Z. anorg. u. allg. Chem. 201, 347, 353 [1931].

hergestelltes Natriumsubphosphat war in allen analytischen Eigenschaften und im Röntgendiagramm identisch mit Natriumsubphosphat, das durch Salpetersäure-Oxydation von farblosem Phosphor hergestellt worden war.

Auch die Einwirkung von Brom verläuft im sauren und im schwachalkalischen Bereich verschieden; in saurer Lösung werden unter quantitativer Bildung von Unterphosphorsäure schnell 2 Atome Brom verbraucht, während in bicarbonatalkalischer Lösung schnell 4 Atome Brom unter quantitativer Bildung von Pyrophosphorsäure verbraucht werden. Dieser Befund steht mit früheren Ergebnissen⁴⁾ in Einklang, nach denen Unterphosphorsäure in saurer Lösung gegenüber Brom beständig ist, in bicarbonatalkalischem Medium jedoch schnell zu Pyrophosphorsäure oxydiert wird. Durch Bromoxydation von Diphosphit hergestelltes Tetranatriumpyrophosphat zeigte das gleiche Röntgendiagramm wie Tetranatriumpyrophosphat, das durch Calcinieren von Dinatriumorthophosphat gewonnen wurde.

Chlor in bicarbonatalkalischem Medium führt Diphosphit ebenso wie Subphosphat quantitativ in Pyrophosphat über.

Gegen Alkalien sind Diphosphite sehr beständig: selbst einstündiges Kochen in 2*n* Natronlauge führt zu keiner nachweisbaren Hydrolyse. Die Hydrolyse der Diphosphorigen Säure in mineral-sauren Lösungen wurde auch kinetisch untersucht; der Gleichung 4 entsprechend war die Hydrolyse der Diphosphorigen Säure in 0.5*n* Salzsäure eine Reaktion erster Ordnung, da die Konzentration des Wassers während der Hydrolyse praktisch konstant bleibt.

Bisher gelang es nicht, andere Natriumsalze als das Trinatriumdiphosphit herzustellen. Verbindungen mit geringerem Natriumgehalt waren leicht zersetzlich. Selbst aus stark alkalischen Lösungen kristallisiert nicht das Tetranatriumsalz, sondern das Trinatriumdiphosphit. Die im Vergleich mit Unterphosphorsäure und Pyrophosphorsäure durchgeführte elektrometrische Titration ergab für die drei ersten Wasserstoffatome der 3 Säuren große Ähnlichkeit. Während aber Unter- und Pyrophosphorsäure einen deutlichen Potentialsprung auch für die Bildung des Tetranatriumsalzes zeigen, war bei der Diphosphorigen Säure an dieser Stelle kein Potentialsprung feststellbar.

Auch durch Analyse schwerlöslicher Salze konnte bisher kein Anhaltspunkt für die Existenz von 4basigen Salzen gewonnen werden. Das in neutraler Lösung schwer lösliche, rein weiße Silbersalz verfärbte sich auch in der Kälte unter Abscheidung von Silber, so daß keine einwandfreie Analyse möglich war. In dem in neutraler Lösung ebenfalls schwer löslichen Bariumsalz, das durch Fällung von Trinatriumdiphosphit mit überschüssigem Bariumnitrat gewonnen worden war, war das Verhältnis der gravimetrisch bestimmten Werte

$$P:ba = 2:3.06 \text{ (2.94).}$$

Nach diesen Befunden erscheint es sicher, daß dem 4. Wasserstoffatom der Diphosphorigen Säure eine Sonderfunktion zukommt, selbst wenn später seine Ersetzbarkeit durch Metalle festgestellt werden sollte.

⁴⁾ B. Blaser u. P. Halpern, Z. anorg. u. allg. Chem. **215**, 33 [1933].

Durch Arbeiten von L. Amat⁵⁾ ist vor langer Zeit bereits ein Natriumsalz einer Säure $H_4P_2O_5$ bekannt geworden. Amat hat gezeigt, daß Mononatriumphosphit NaH_2PO_3 durch Erhitzen in das Dinatriumpyrophosphit $Na_2H_2P_2O_5$ übergeht. Sowohl in saurer als in alkalischer Lösung wird Pyrophosphorige Säure – wie es Amat bereits durch acidimetrische Titration feststellte – leicht wieder zu Phosphoriger Säure hydrolysiert.

Um die Eigenschaften der Diphosphorigen und Pyrophosphorigen Säure gegeneinander abzugrenzen, wurde nunmehr auch die Einwirkung von Halogenen auf Natriumpyrophosphit genauer untersucht. Während bekanntlich Phosphorige Säure in bicarbonatalkalischer Lösung durch Jod schnell zu Phosphorsäure oxydiert wird, verbraucht die Pyrophosphorige Säure Amats unter gleichen Bedingungen Jod nur äußerst langsam. Die Geschwindigkeit der Jod-Aufnahme ist in derselben Größenordnung wie die Hydrolyse der Pyrophosphorigen Säure in bicarbonatalkalischen Lösungen, so daß nicht zu entscheiden ist, ob in den Reaktionslösungen Pyrophosphit oder hydrolytisch entstandenes Phosphit den Jodverbrauch bewirkt. Durch diese weitgehende Widerstandsfähigkeit gegen Jod ist die Pyrophosphorige Säure Amats scharf von der Diphosphorigen Säure unterschieden, die in bicarbonatalkalischer Lösung schnell den für die Unterphosphorsäure-Bildung notwendigen Verbrauch von 2 Atomen Jod zeigt.

Auch die Oxydation der Pyrophosphorigen Säure durch Chlor in bicarbonatalkalischer Lösung verläuft anders als die unter gleichen Bedingungen vorgenommene Oxydation der Diphosphorigen Säure und der Unterphosphorsäure. Pyrophosphorige Säure wird unter Spaltung des Moleküls zu Phosphorsäure oxydiert, während die beiden anderen Verbindungen Pyrophosphorsäure liefern.

Ferner ist die Pyrophosphorige Säure Amats durch ihre leichte Hydrolysierbarkeit in alkalischer Lösung von der Diphosphorigen Säure, der Unterphosphorsäure und der Pyrophosphorsäure unterschieden.

Auch die elektrometrische Titration der Pyrophosphorigen Säure liefert ein von den 3 eben genannten Säuren stark verschiedenes Kurvenbild. Amat hatte bereits festgestellt, daß das Dinatriumpyrophosphit neutral sowohl gegen Methylorange als auch gegen Phenolphthalein ist. In Übereinstimmung damit wurde durch elektrometrische Titration von Pyrophosphit nur ein Potentialsprung für die Bildung des Dinatriumsalzes gefunden.

Die Tafel gibt einen Überblick über das Verhalten der vier Säuren des Phosphors mit zwei Phosphoratomen im Molekül bei Hydrolyse und Einwirkung von Halogenen.

Über die Bildungsweise des Diphosphits bei der Hydrolyse des Phosphortribromids kann noch nichts ausgesagt werden. Die Hydrolyse verläuft sehr kompliziert; denn beispielsweise zeigt die jodometrische Analyse der Hydrolysate, daß neben Phosphit, Diphosphit und Subphosphat auch Phosphorverbindungen vorliegen, die in alkalischer Lösung hydrolysiert werden.

⁵⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **106**, 1400 [1888], **108**, 1056 [1889], **110**, 191 [1890]; Ann. Chimie et Physique [6] **24**, 289 [1891].

Die quantitative Oxydation der Diphosphorigen Säure durch Halogene zu Pyrophosphorsäure könnte mit einer POP-Bindung am besten gedeutet werden; jedoch ist die Tatsache, daß Diphosphorige Säure dreibasig und Pyrophosphorige Säure zweibasig ist, besser mit der Annahme zu deuten, daß in der Diphosphorigen Säure eine PP-Bindung und in der Pyrophosphorigen Säure Amats eine POP-Bindung vorliegt.

Es ist zu erwarten, daß physikalische Methoden Aufschluß über die Konstitution der Verbindungen geben werden, insbesondere, in welchen Verbindungen POP- oder PP-Bindungen vorliegen.

Tafel. Hydrolyse von Säuren des Phosphors und Einwirkung von Halogenen

Verbindung	Hydrolyse		Oxydation durch Halogene				
	in saurer Lösung	in alkal. Lösung	J ₂ in saurer Lösung	J ₂ in NaHCO ₃ -Lösung.	Br ₂ in saurer Lösung.	Br ₂ in NaHCO ₃ -Lösung.	Cl ₂ in NaHCO ₃ -Lösung.
Pyrophosphorige Säure (Amat) H ₄ P ₂ O ₅	→2H ₃ PO ₃ (sehr leicht)	→2H ₃ PO ₃ (sehr leicht)	nicht untersucht	keine oder sehr langsame Reaktion	nicht untersucht	nicht untersucht	→2H ₃ PO ₄
Diphosphorige Säure H ₄ P ₂ O ₄	→2H ₃ PO ₃ (leicht)	sehr schwer hydrolysierbar	keine oder sehr langsame Reaktion	→H ₄ P ₂ O ₆ (schnell)	→H ₄ P ₂ O ₆ (schnell)	→H ₄ P ₂ O ₇ (schnell)	→H ₄ P ₂ O ₇ (schnell)
Unterdiphosphorsäure H ₄ P ₂ O ₆	→H ₃ PO ₃ + H ₃ PO ₄	sehr schwer hydrolysierbar	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion	→H ₄ P ₂ O ₇ (schnell)	→H ₄ P ₂ O ₇ (schnell)
Pyrophosphorsäure H ₄ P ₂ O ₇	→2H ₃ PO ₄	sehr schwer hydrolysierbar					

Beschreibung der Versuche

Herstellung von Trinatriumdiphosphit-12-hydrat

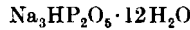
a) durch Kristallisation der Natriumsalze

Innerhalb 60 Min. ließ man 270.8 g Phosphortribromid PBr₃ (1 Mol) in eine auf 0—5° gehaltene, kräftig gerührte Suspension von 420 g Natriumhydrogencarbonat (5 Mol) in 2000 ccm Wasser eintropfen. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung bei gleicher Temperatur weitere 30 Min. gerührt und anschließend mit 330 ccm *n* HBr versetzt. Die gegen Lackmus schwach alkalische Lösung wurde i. Wasserstrahl-Vak. auf 700 ccm eingedampft, nach Behandlung mit Tierkohle filtriert und mit 900 ccm 90-proz. Äthanol versetzt. Nach 20stdg. Stehenlassen in Eis wurde von dem mit Kristallen durchsetzten Öl dekantiert. Der Kristallbrei wurde in 150 ccm Wasser gelöst, die mit Tierkohle behandelte Lösung filtriert und mit dem gleichen Vol. Alkohol versetzt. Nach 4stdg. Stehenlassen in Eis wurde der Niederschlag abgesaugt und 40 Stdn. bei 0° auf Ton belassen. Man erhielt 36 g klebriges „Rohprodukt“, das nach dem Umkristallisieren aus der halben Menge heißen Wassers 22 g lufttrockene Kristalle gab. Die Herstellung wurde in gleicher Weise wiederholt; aus 6 Versuchsansätzen erhielt man 150 g Kristallisat.

100 mg Substanz verbr. in NaHCO₃-Lösung 3.9 ccm 0.1*n* J₂.

Die Gesamtmenge des Kristallisats wurde 2 mal aus heißem Wasser (etwa 75% des lufttrockenen Salzes) umkristallisiert und ergab 90 g lufttrockene Substanz. Zur Entfernung von Natriumsubphosphat wurde in 720 ccm Wasser gelöst und mit 180 ccm 10-proz. Natronlauge versetzt. Nach 60stdg. Stehenlassen in Eis wurde die von dem Niederschlag (20 g) befreite Lösung mit dem gleichen Vol. Äthanol versetzt und 2 Stdn. in Eis gekühlt. Die erhaltene Substanz (67 g lufttrocken) wurde 2 mal aus heißem Wasser umkristallisiert. Nach Trocknen auf Ton erhielt man 45 g Trinatriumdiphosphit-12-hydrat.

Analysen



0.1000 g Sbst. verbr. in NaHCO_3 -Lsg.	4.67, 4.66 ccm 0.1 n J ₂
Ber.	4.67 ccm 0.1 n J ₂
0.1000 g Sbst. „ „ „ nach „Kalthydrolyse“ ..	9.20, 9.22 ccm 0.1 n J ₂
0.1000 g Sbst. „ „ „ nach „Totalhydrolyse“ ..	9.38, 9.38 ccm 0.1 n J ₂
Ber.	9.34 ccm 0.1 n J ₂

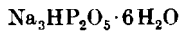
Zur „Kalthydrolyse“ wurde eine Lösung der Sbst. in 0.5 n HCl 20–24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Zur „Totalhydrolyse“ wurde die Lösung der Sbst. in 18-proz. Salzsäure 60 Min. auf 100° erhitzt.

3.2134 g Sbst. verloren beim Aufbewahren im Trockenschrank bei 28–30° nach 44, 68, 82 Stdn. 0.6803, 0.7878, 0.7877 g H₂O = 24.51% H₂O. Bei weiterer Aufbewahrung bei 45–50° wurden insgesamt 0.8037 g H₂O abgegeben = 25.01% H₂O.

Ber. für den Verlust von 6H₂O ($\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): 25.24% H₂O.

5.0111 g Sbst. verloren bei 100° i. Vak. über Diphosphorpentoxyd (um Schmelzen zu vermeiden, anfangs bei 35° getrocknet) 2.4974 g H₂O = 49.84% H₂O.

Ber. für den Verlust von 12H₂O ($\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_5$): 50.48% H₂O.



0.1000 g Sbst. verbr. in NaHCO_3 -Lsg.	6.16, 6.14 ccm 0.1 n J ₂
Ber.	6.25 ccm 0.1 n J ₂
0.1000 g Sbst. „ „ „ nach „Kalthydrolyse“ ..	12.16, 12.16 ccm 0.1 n J ₂
0.1000 g Sbst. „ „ „ nach „Totalhydrolyse“ ..	12.35, 12.38 ccm 0.1 n J ₂
Ber.	12.50 ccm 0.1 n J ₂

9.9670 g verloren bei 100° i. Vak. über Diphosphorpentoxyd 3.3746 g H₂O = 33.86% H₂O.

Ber. für den Verlust von 6H₂O ($\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_5$): 33.76% H₂O.



Zur gravimetrischen Phosphor- und Natrium-Bestimmung wurde die Substanz mehrfach mit Königswasser behandelt; Phosphor wurde als P₂O₅ · 24 MoO₃ ausgewogen; Natrium wurde sowohl als Na₂SO₄ nach Entfernung der Phosphorsäure mittels Ba-Fällung als auch durch die Menge des aus Na₂O und P₂O₅ bestehenden Glührückstandes bestimmt. Wasserstoff wurde durch Verbrennung ermittelt.

	Na	P	H	ccm 0.1 n J ₂ /0.1000 g Sbst.		
				a) in NaHCO ₃ - Lösung	b) in NaHCO ₃ - Lösung nach „Kalthydro- lyse“	c) in NaHCO ₃ - Lösung nach „Totalhydro- lyse“
Sbst. I	32.94, 32.56, 32.12	28.73, 28.83	—	8.97, 9.02	—	18.20, 18.29
„ II	32.13, 32.50, 31.90	28.99, 28.96	0.73 0.78	9.13, 9.14	18.02, 18.03	18.50, 18.42
„ III	—	—	—	9.38, 9.38	18.33, 18.40	18.46, 18.40
Ber.	32.53	29.27	0.48	9.43	18.86	18.86

b) Nach Fällung der Verunreinigungen mit Magnesia-Mixtur

Ein wie vorher aus 270.8 g PBr₃ hergestelltes „Rohprodukt“ (36 g) wurde in 200 cm Wasser gelöst und die Lösung mit 350 ccm Magnesia-Mixtur (19.4 g MgCl₂ · 6H₂O, 24.8 g NH₄Cl; 120 ccm Ammoniakwasser, d = 0.96) versetzt, nach 20 Stdn. vom Niederschlag

(11 g lufttrocken) abgesaugt, 500 ccm Alkohol hinzugegeben und auf etwa 50° erwärmt. Der abgesaugte Niederschlag wurde mit 200 ccm Alkohol (50-proz.) gewaschen und in 200 ccm Wasser gelöst. Die mit 20 g Natriumhydroxyd versetzte Lösung wurde über freier Flamme unter Ersatz des verdampften Wassers so lange gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich. Die vom ausgeschiedenen Magnesiumhydroxyd befreite Lösung wurde mit dem gleichen Vol. Alkohol versetzt (12.5 g lufttrocken). Umkristallisieren aus heißem Wasser gab 8.5 g Trinatriumdiphosphit-12-hydrat.

0.1000 g Sbst. verbr. in NaHCO ₃ -Lösung	4.47, 4.49 ccm	0.1 n J ₂
Ber.	4.67 ccm	0.1 n J ₂
0.1000 g Sbst. „ „ „ nach „Kalthydrolyse“	8.84, 8.86 ccm	0.1 n J ₂
0.1000 g Sbst. „ „ „ nach „Totalhydrolyse“	9.04, 9.11 ccm	0.1 n J ₂
Ber.	9.34, 9.34 ccm	0.1 n J ₂

Oxydation von Diphosphit durch Jod in saurer Lösung

0.1430, 0.1430 g Na₃HP₂O₅ in 20 ccm Wasser wurden mit 25 ccm 0.1 n HCl und 25 ccm 0.1 n J₂ versetzt. Nach 10, 20 Min. wurde mit 24.14, 23.57 ccm 0.1 n Na₂S₂O₃ zurücktitriert.

Verbrauch also 0.86, 1.43 ccm 0.1 n J₂. Ber. für Na₃HP₂O₅ → H₄P₂O₆ 13.5 ccm 0.1 n J₂.

Oxydation von Diphosphit durch Jod in bicarbonatalkalischer Lösung; Herstellung von Subphosphat

Eine Lösung von 2 g Na₃HP₂O₅·12 H₂O in 10 ccm Wasser wurde mit 1.5 g Natriumhydrogencarbonat und 12 ccm 1 n J₂ versetzt. Nach 5 Stdn. Stehenlassen bei 20° wurde überschüss. Jod mit Hydrazin reduziert und 1.5 g Natriumhydroxyd zugefügt. Man ließ dann 60 Min. in Eis stehen, saugte die Kristalle ab und trocknete auf Ton. Die Kristalle wurden in 5 ccm Wasser suspendiert und verd. Salpetersäure bis zum Farbumschlag gegen Methyloorange zugegeben. Die aus der heißen Lösung ausgeschiedenen Kristalle wurden auf Ton getrocknet und erneut aus 5 ccm heißem Wasser umkristallisiert: 1.12 g Na₂H₂P₂O₆·6 H₂O (76% d.Th.). In bicarbonatalkal. Lösung wurde kein Jod verbraucht. Nach „Totalhydrolyse“ verbrauchten 0.2024 g Sbst. 12.80 ccm 0.1 n J₂ (ber. 12.88 ccm 0.1 n J₂). Die Substanz zeigte das gleiche Röntgendiagramm wie durch Salpetersäureoxydation aus farblosem Phosphor gewonnenes Na₂H₂P₂O₆·6 H₂O.

Oxydation von Diphosphit durch Brom in saurer Lösung

a) Bestimmung des verbrauchten Broms: 0.1430, 0.1430, 0.1430 g Na₃HP₂O₅ in 20 ccm Wasser wurden mit 25 ccm 0.1 n HCl und 25 ccm 0.1135 n Br₂ versetzt. Nach 1, 10, 20 Min. wurde überschüss. Brom mit 15.4, 15.5, 15.4 ccm 0.1 n Na₂S₂O₃ zurücktitriert, also 13.0, 12.9, 13.0 ccm 0.1 n Br₂ verbraucht; ber. für Na₃HP₂O₅ → H₄P₂O₆ 13.5 ccm 0.1 n Br₂.

b) Argentometrische Bestimmung der entstandenen H₄P₂O₆: 0.1430, 0.1430 g Na₃HP₂O₅ in 20 ccm Wasser wurden mit 25 ccm 0.1 n HCl und 25 ccm 0.1135 n Br₂ versetzt. Nach 5 Min. wurde überschüss. Brom durch Hydrazin reduziert, die Lösung i. Ggw. von Phenolphthalein mit Natriumhydroxyd bis zum Farb-Umschlag versetzt und nacheinander 2 Tropfen 10-proz. Essigsäure, 20 ccm 20-proz. Natriumacetat-Lösung und 25 ccm 8-proz. Bariumnitrat-Lösung zugefügt. Der zentrifugierte Niederschlag wurde chlorfrei gewaschen und in 25 ccm 10-proz. Orthophosphorsäure gelöst. Nach Zufügung von 25 ccm Wasser und 50 ccm 0.1 n AgNO₃ wurde der Niederschlag filtriert, gewaschen und das Filtrat titriert: Verbraucht 23.20, 23.40 ccm 0.1 n CNS, entsprechend 26.80, 26.60 ccm 0.1 n AgNO₃; ber. 26.98 ccm 0.1 n AgNO₃.

Oxydation von Diphosphit durch Brom in bicarbonatalkalischer Lösung

a) Bestimmung des verbrauchten Broms: 0.2190, 0.1920 g Na₃HP₂O₅ wurden in 25 ccm Wasser gelöst und 1.2 g Natriumhydrogencarbonat und 50 ccm 0.1194 n Brom-

wasser zugegeben. Nach 15 Min. wurden überschüss. Kaliumjodid und Schwefelsäure zugefügt und mit 19.86, 24.35 ccm 0.1 n Na₂S₂O₃ zurücktitriert. Verbrauch je 100 mg Stbst. also 18.2, 18.4 ccm 0.1 n Br₂; ber. 18.86 ccm 0.1 n Br₂.

b) Herstellung von Pyrophosphat: 2 g Na₃HP₂O₅ und 4.2 g Natriumhydrogencarbonat wurden in 100 ccm Wasser gelöst und 330 ccm 0.1194 n Br₂ zugefügt. Nach 60 Min. wurde auf dem Wasserbad eingedampft; der Rückstand mit 50-proz. Alkohol gewaschen und aus 20 ccm Wasser, das mit Natriumhydroxyd alkalisch eingestellt war, umkristallisiert. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus 10 ccm heißem Wasser: 2.9 g Na₄P₂O₇·10H₂O (70% d.Th.). Die Substanz war frei von PO₄-Ionen, gab bei der Hydrolyse keine Phosphorige Säure, verlor beim Glühen 40.45% Wasser (ber. 40.37%). Das Röntgendiagramm war identisch mit dem von Na₄P₂O₇·10H₂O, das durch Calcinieren von Na₂HPO₄ und Umkristallisieren erhalten worden war.

Beständigkeit von Diphosphit in Alkali

Eine Lösung von 0.8267 g Na₃HP₂O₅·6H₂O (mit einem Jodverbrauch von 6.0 ccm 0.1 n J₂ für 0.1000 g Stbst.) in 100 ccm 2 n NaOH wurde 60 Min. unter Rückfluß gekocht. Danach wurde mit Eis gekühlt, schwach mit Salzsäure angesäuert, sofort mit überschüss. Natriumhydrogencarbonat versetzt und auf 500 ccm aufgefüllt. 100 ccm Lösung entsprachen 9.80 ccm 0.1 n J₂ (in NaHCO₃-Lösung) und 19.50 ccm 0.1 n J₂ in NaHCO₃-Lösung nach „Kalthydrolyse“ (ber. 9.92, 19.84 ccm 0.1 n J₂).

Kinetik der Hydrolyse von Diphosphoriger Säure in 0.5 n HCl

In einer 20° warmen wäbr. Lösung, die an Na₃HP₂O₅ 0.009434 mol und an HCl 0.5 n war, waren nach 5.5, 10.5, 15.25, 20.25, 30.25, 50.25, 80.25 Min. noch 84.9, 72.7, 62.5, 53.9, 39.8, 22.3, 9.6% der Verbindung nicht hydrolysiert. Die nach

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A}{C_A - C_X}$$

berechneten Werte 29.9, 30.4, 30.8, 30.5, 30.5, 29.9, 29.2·10⁻³ sprechen durch ihre Konstanz für die Einheitlichkeit der Verbindung. Die Bestimmung der jeweils entstandenen Phosphorigen Säure wurde durch Jod-Titration in bicarbonatalkal. Lösung durchgeführt.

Unter den Bedingungen der „Kalthydrolyse“, d. h. bei 20–24 stdg. Verweilen in 0.5 n HCl wird Diphosphorige Säure also vollständig hydrolysiert, während Unterphosphorsäure unter den gleichen Bedingungen nur geringfügig angegriffen wird: eine 20° warme Lösung von 0.5088, 0.3364 g Na₂H₂P₂O₆·6H₂O in 50 ccm 0.5 n HCl wurde nach 20 Stdn. mit überschüss. Natriumhydrogencarbonat und 25 ccm 0.1 n J₂ versetzt. Nach 60 Min. wurde mit 24.68, 24.74 ccm 0.1 n As₂O₃ zurücktitriert. Verbrauch also 0.32, 0.26 ccm 0.1 n J₂ (ber. 32.4, 21.4 ccm 0.1 n J₂).

Verhalten von Pyrophosphit gegen Jod in bicarbonatalkalischer Lösung

Eine Lösung, die 0.006328 mol an Na₂H₂P₂O₅, 0.11903 mol an NaHCO₃ und 0.03726 n an J₂ war, wurde bei 20° aufbewahrt und in je 50 ccm Lösung nach den angegebenen Zeiten durch Titration mit Arsenit das nicht verbrauchte Jod bestimmt. Es waren verbraucht nach 0, 1020, 2610, 4500, 5940 Min. 0.32, 0.82, 1.32, 1.92, 2.20 ccm 0.1 n J₂. Es waren nach diesen Zeiten also verschwunden: 0, 4.0, 7.9, 12.6, 14.9% des eingesetzten H₄P₂O₅.

Verhalten von Phosphit gegen Jod in bicarbonatalkalischer Lösung

Eine 20° warme Lösung, die ursprünglich 0.0087 mol an H₃PO₃, 0.04208 n an Jod und 0.1984 mol an NaHCO₃ war, zeigte nach 3 Min. in 120 ccm einen Verbrauch von 20.71 ccm 0.1 n J₂, der 99.2% der vorhandenen H₃PO₃ entsprach.

Hydrolyse von Pyrophosphit in bicarbonatalkalischer Lösung

Eine Lösung, die 0.006499 *mol* an $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$ und 0.11903 *mol* an NaHCO_3 war, wurde bei 20° aufbewahrt und nach den angegebenen Zeiten zu je 50 ccm Lösung überschüss. Jod gegeben; 60 Min. später wurde der Jod-Verbrauch bestimmt. Es waren verbraucht: nach 0, 1920, 3360, 6180, 7740, 15780, 24960 Min. 0.31, 0.93, 1.38, 2.06, 2.44, 3.90, 5.30 ccm 0.1 n J_2 . Es waren also nach diesen Zeiten hydrolysiert: 0, 4.8, 8.2, 13.5, 16.4, 27.6, 38.5% des eingesetzten $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$.

Hydrolyse von Pyrophosphit in alkalischer Lösung

Je 20 ccm einer 20° warmen Lösung, die ursprünglich 0.036155 *mol* an $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$ und 0.09875 *n* an NaOH war, wurden zur Bestimmung der nach $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ verbrauchten Natronlauge mit 0.1 n HCl und zur Bestimmung des entstandenen Phosphits mit 0.1 n J_2 titriert. Nach 5, 10, 30, 60 Min. waren verbraucht: 10.27, 12.13, 13.90, 14.15 ccm 0.1 n NaOH und 20.88, 24.68, 28.28, 28.77 ccm 0.1 n J_2 . Es waren also nach diesen Zeiten 71.0, 84.0, 96.2, 97.8% der $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ hydrolysiert worden.

Oxydation von Pyrophosphit und Subphosphat durch Chlor in bicarbonatalkalischer Lösung

Pyrophosphit: Eine Lösung, die 0.01258 *mol* an $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$, 0.25 *mol* an NaHCO_3 und 0.08194 *n* an Cl_2 war, enthielt nach 26 Stdn. bei 20° keine $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ mehr; denn nach Zerstörung des überschüss. Chlors durch Hydrazin und alkalische Hydrolyse von etwa noch vorhandener $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$ war durch Jod-Titration keine Phosphorige Säure nachweisbar. In 100 ccm Lösung waren enthalten: 79.3, 78.3 mg P als Orthophosphorsäure (ber. 78.1 mg P).

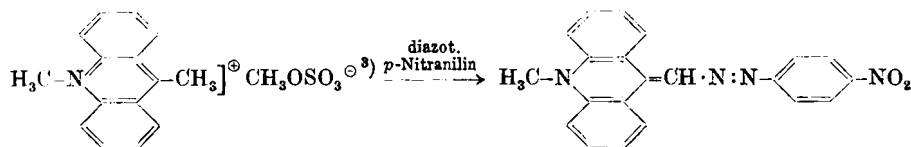
Subphosphat: Eine Lösung, die 0.02024 *mol* an $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.25 *mol* an NaHCO_3 und 0.08194 *n* an Cl_2 war, enthielt nach 26 Stdn. bei 20° keine $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ mehr; denn in phosphorsaure Lösung fiel kein $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_6$ aus; H_3PO_4 war qualitativ nicht nachweisbar. In 100 ccm Lösung waren enthalten: 124.6, 125.7 mg P als Gesamtposphorsäure, 123.8, 123.8 mg P als Pyrophosphorsäure (ber. 125.7 mg P).

90. Muvaffak Seyhan: Über Äthylenazofarbstoffe der Chinolin-Reihe

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Istanbul]
(Eingegangen am 17. Dezember 1952)

Es werden die Darstellung einiger Äthylenazofarbstoffe der Chinolin-Reihe beschrieben. Die Farbstoffe zeichnen sich in verschiedenen Lösungsmitteln durch sehr tiefe Lösungsfarben aus.

W. Dilthey beobachtete erstmalig, daß Diaryl-äthylene mit sehr aktiven Diazoniumsalzen zu kuppeln vermögen¹⁾. Diese Beobachtung wurde später von R. Wizinger und B. Cyriax an vielen Beispielen bestätigt²⁾. Die beiden Forscher konnten verschiedene Äthylene bzw. Methylcarbeniumsalze mit geeigneten Diazoniumsalzen kuppeln und auf diese Weise zahlreiche Äthylenazofarbstoffe aufbauen. So erhielten sie z. B. durch Kuppeln von 9.10-Dimethyl-acridinium-methosulfat mit diazotiertem *p*-Nitranilin in essigsaurer Lösung den entsprechenden Äthylenazofarbstoff, nämlich das 10-Methyl-9-[*p*-nitro-phenylazo-methylen]-dihydroacridin:



¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 142, 184 [1935].

²⁾ Helv. chim. Acta 28, 1018 [1945].

³⁾ Diesem Salz liegt das 10-Methyl-9-methylen-dihydroacridin zugrunde, welches sich vom Diphenyl-äthylen durch Einführung der ringschließenden $-\text{NCH}_3$ -Gruppe ableitet.