

# Die Pyro- und die Unterphosphorsäure im Vergleich mit organischen Diphosphonsäuren.

Von

G. Schwarzenbach und J. Zure.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Zürich.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Das Pyrophosphation besitzt die geometrische Form eines Doppeltetraeders, welches durch das Sauerstoffatom der gemeinsamen Spitze zusammengehalten wird<sup>1</sup>. In die Papierebene geschrieben, bekommen wir somit für die Pyrophosphorsäure das Formelbild I, welches weitgehend der Formel entspricht, die schon vor langer Zeit auf Grund der Prinzipien der klassischen Valenzlehre aufgestellt worden ist.

Über die Struktur der Unterphosphorsäure  $\{H_2PO_3\}_2$ <sup>2</sup> herrscht hingegen auch heute noch keine völlige Gewißheit. Diese Säure ist offensichtlich nicht einfach das Hydrat des Phosphor(IV)-oxyds, denn aus diesem entsteht selbst bei den mildesten Bedingungen ein Gemisch von Phosphorsäure und Phosphoriger Säure. Man kann die Unterphosphorsäure nur durch direkte Oxydation von elementarem Phosphor<sup>3</sup> oder Schwermetallphosphiden<sup>4</sup> gewinnen, was darauf hinweist, daß dabei die direkte Verknüpfung von Phosphoratomen, wie sie in der Molekel  $P_4$  des gelben, im Kristallgitter des roten Phosphors und bei den komplexen Phosphiden vorkommt, teilweise erhalten geblieben sein könnte<sup>5</sup>. Wir kommen damit zur Strukturformel II für die Unterphosphorsäure.

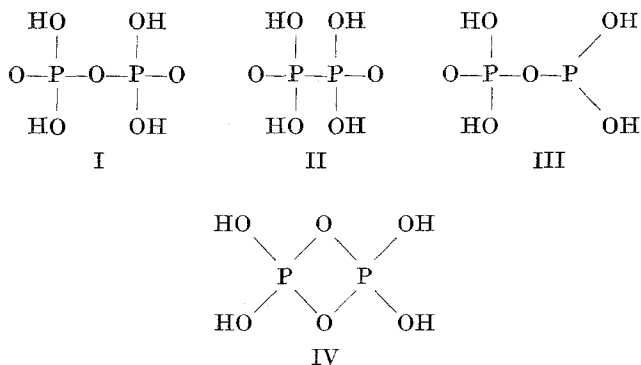
<sup>1</sup> Levy und Peyronel, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. **92**, 190 (1935).

<sup>2</sup> Die Formeln in  $\{ \}$  sollen rein stöchiometrisch sein und keine Aussage über das Molekulargewicht machen.

<sup>3</sup> Bansa, Z. anorg. allg. Chem. **6**, 132 (1894); Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 2837 (1906). — Probst, Z. anorg. allg. Chem. **179**, 155 (1929). — Leininger und Chulski, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2385 (1949).

<sup>4</sup> Rosenheim und Pinsker, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2003 (1910).

<sup>5</sup> Kolitowska, Chem. Zbl. **1936 II**, 2689, behauptet als einziger, durch Oxydation von Phosphoriger Säure Unterphosphorsäure erhalten zu haben.



Gegen eine Formel mit zwei Phosphoratomen in der Molekel der Unterphosphorsäure hat sich auf Grund seiner Molekulargewichtsbestimmungen an den Estern vor allem *Rosenheim*<sup>6</sup> ausgesprochen. Es ist aber dann gezeigt worden, daß der Umsatz von Alkyljodid mit Silber-subphosphat eine sehr komplizierte Reaktion ist<sup>7</sup> und *Rosenheim* offenbar keine reinen Ester in Händen hatte. Solche Ester sind sicher, genau wie die freie Unterphosphorsäure<sup>8</sup>, wenig stabile Verbindungen. Sie spalten leicht in die Ester der Phosphorsäure und der Phosphorigen Säure auf und die große Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff<sup>9</sup> weist darauf hin, daß auch ein Zerfall in zwei Radikalpartikeln im Bereich der Möglichkeit liegt.

Ganz im Gegensatz zu den Estern und der freien Säure sind die Salze der Unterphosphorsäure stabile Körper, die auch gegen Oxydation sehr resistent sind. Die Tatsache, daß diese Salze nicht paramagnetisch sind, zeigt, daß keine Ionen  $\text{PO}_2^{-2}$  mit einem unpaarigen Elektron deren Bausteine sein können<sup>10</sup>. Die Unterphosphorsäure selbst ist weiter mit Sicherheit vierprotonig<sup>11</sup>, was ebenfalls nur mit einer Formel erklärt werden kann, welche zwei Phosphoratome enthält. Röntgenabsorptionsmessungen zeigten sodann, daß die Subphosphate den Phosphor in einer einheitlichen Oxydationsstufe, nämlich + IV enthalten<sup>9</sup>, und daß nicht, wie beim Phosphor(IV)-oxyd, die eine Hälfte der P-Atome drei- und die andere Hälfte fünfwertig ist. Die beiden Phosphoratome der Molekel müssen also gleichartig sein, womit die unsymmetrische

<sup>6</sup> *Rosenheim* und Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 2838 (1906); **41**, 2708 (1908); **43**, 2003, 2838 (1910).

<sup>7</sup> *Arbusow* und *Arbusow*, J. prakt. Chem. **130**, 114 (1931).

<sup>8</sup> *Nylen*, Z. anorg. allg. Chem. **229**, 36 (1936).

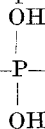
<sup>9</sup> *Nylen* und *Stelling*, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 169 (1933).

<sup>10</sup> *Bell* und *Sudgen*, J. chem. Soc. London **1933**, 48.

<sup>11</sup> *Treadwell* und *Schwarzenbach*, Helv. chim. Acta **11**, 405 (1928).

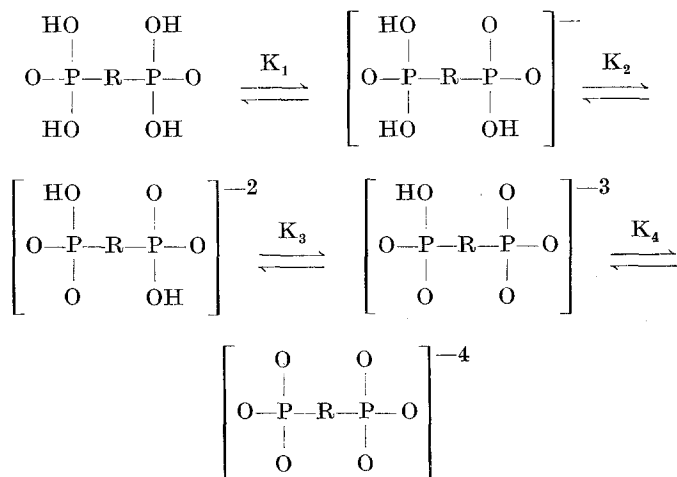
Formel III<sup>12</sup> unhaltbar wird. Gegen die Formel III spricht auch die Vierprotonigkeit der Unterphosphorsäure<sup>13</sup> und ihre Resistenz gegen Hydrolyse und Oxydation, denn das dreiwertige P-Atom von III besitzt ein einsames Elektronenpaar wie der Phosphor des Phosphitions, so daß eine P—H-Bindung entstehen müßte, die im Aciditätsbereich des Wassers nicht ionisieren kann.

Allen Forderungen sowie auch dem Ramanspektrum<sup>14</sup> der Subphosphate und dem Gitterbau<sup>15</sup> wird nur die Formel II gerecht. Danach ist sowohl die Pyro- als auch die Unterphosphorsäure eine Diphosphonsäure. Die beiden Phosphonsäuregruppen



sind bei II direkt

miteinander verknüpft, während sie bei I über ein Sauerstoffatom miteinander verbunden sind und somit räumlich weiter auseinander liegen. Dieses sollte in den Aciditätskonstanten der beiden Säuren seinen Ausdruck finden. Eine symmetrisch gebaute Diphosphonsäure muß nämlich nach folgendem Schema dissoziieren:



Sowohl  $K_1$  als auch  $K_2$  messen die freie Energie der Ionisation der

Gruppe:  $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{—P—O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ , und  $K_3$  als auch  $K_4$  diejenige der Gruppe:  $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{—P—O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ .

<sup>12</sup> Blaser und Halpern, Z. anorg. allg. Chem. **215**, 33 (1933).

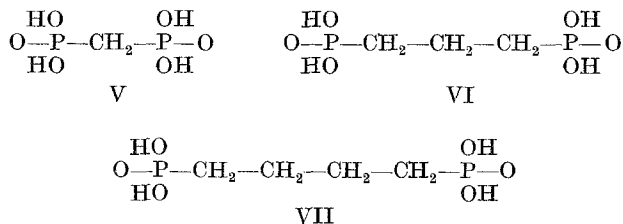
<sup>13</sup> Hantzsch, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 63 (1934).

<sup>14</sup> Gupta und Majundar, Chem. Zbl. **1943 II**, 1523.

<sup>15</sup> Raistrick und Hobbs, Nature (London) **164**, 113 (1949).

Nach *Wegscheider* und *Bjerrum*<sup>16</sup> muß deshalb sowohl das Verhältnis  $K_1/K_2$  als auch das Verhältnis  $K_3/K_4$  vom intramolekularen Abstand der beiden Phosphonsäuregruppen abhängen, und zwar sollte es bei der Unterphosphorsäure wesentlich größer sein als bei der Pyrophosphorsäure. Die Messungen haben nun aber gezeigt<sup>11</sup>, daß das exakt bestimmbare Konstantenverhältnis  $K_3/K_4$  bei den beiden Säuren ungefähr gleich groß ist. Diese Ähnlichkeit veranlaßte *Treadwell* und *Schwarzenbach* 1928 bei der Unterphosphorsäure ebenfalls eine Verknüpfung der beiden Phosphoratome durch Sauerstoff anzunehmen und Formel IV vorzuschlagen.

Seitdem dieser Vorschlag gemacht wurde, hat sich die Elektronentheorie der chemischen Bindung entwickelt und es zeigt sich nun, daß die elektronische Interpretation von Formel IV auf Schwierigkeiten stößt<sup>17</sup>. Wenn wiederum jeder Strich ein Elektronenpaar bedeuten soll, so muß entweder die Molekel IV ein Doppelradikal, also paramagnetisch sein oder es muß trotz der Anwesenheit der doppelten Sauerstoffbrücke eine Elektronenpaarbindung zwischen den Phosphoratomen existieren. Die erste Möglichkeit ist mit den Tatsachen nicht in Übereinstimmung und die zweite ist sehr unwahrscheinlich. Diese Sachlage hat uns veranlaßt, das Problem der Acidität der Pyro- und der Unterphosphorsäure nochmals aufzugreifen und dabei diese beiden anorganischen Säuren mit einigen organischen Diphosphonsäuren zu vergleichen, nämlich mit der Methylen-, Trimethylen- und Tetramethylen-diphosphonsäure V, VI und VII. Die Unterphosphorsäure muß sich in die Reihe dieser Diphosphonsäuren:  $H_2O_3P-(CH_2)_n-PO_3H_2$  als erstes Glied mit  $n = 0$  einfügen, während die Pyrophosphorsäure sich etwa so verhalten sollte wie das Glied  $n = 1$ . Leider fehlt in dieser Reihe das Glied mit  $n = 2$ , dessen präparative Herstellung uns nicht geglückt ist.



Um nicht durch veränderliche Aktivitätskoeffizienten der an den Gleichgewichten teilnehmenden hochgeladenen Ionen gestört zu werden, haben wir nicht die thermodynamischen, sondern die scheinbaren Ionisationskonstanten in einem Lösungsmittel konstanter ionaler Stärke

<sup>16</sup> *Bjerrum*, Z. physik. Chem. **106**, 219 (1923).

<sup>17</sup> Siehe hierzu auch die Bemerkungen von *Nylen*, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 175 (1933).

bestimmt. Bei Verwendung einer galvanischen Kette ohne flüssige Phasengrenze gelingt es, die Logarithmen dieser Gleichgewichtskonstanten mit einer Genauigkeit von mindestens  $\pm 0,01$  zu messen, wenn sie zwischen 4 und 10 liegen. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Negative Logarithmen der scheinbaren Ionisationskonstanten einiger Diphosphorsäuren in 0,1-n KCl als Lösungsmittel bei 20°.

	n	d in Å	p <sub>K<sub>2</sub></sub>	p <sub>K<sub>3</sub></sub>	p <sub>K<sub>4</sub></sub>	p <sub>K<sub>4</sub></sub> - p <sub>K<sub>3</sub></sub>	
						gemessen	berechnet
Tetramethyldiphosphorsäure	4	11,1	2,7 (5)	7,54	8,38	0,84	1,07
Trimethyldiphosphorsäure..	3	10,0	2,6 (5)	7,34	8,35	1,01	1,19
Methyldiphosphorsäure ....	1	7,5	2,5 (7)	6,87	10,33	3,46	1,60
Unterphosphorsäure <sup>18</sup> .....	0	6,3	2,1 (9)	6,77	9,48	2,71	2,23
Pyrophosphorsäure .....	1	7,4	2,5 (2)	6,08	8,45	2,37	1,67

Der Wert für K<sub>1</sub> ist bei allen untersuchten Säuren größer als 10<sup>-2</sup>, so daß er nicht mehr bestimmbar ist. Die zweite Ionisationskonstante liegt zwischen 10<sup>-2</sup> und 10<sup>-3</sup> und ist mit einem erheblichen Fehler behaftet. Hingegen erfüllen die

Werte für p<sub>K<sub>3</sub></sub> und p<sub>K<sub>4</sub></sub> bis auf eine die Bedingung, zwischen 4 und 10 zu liegen, so daß sie mit großer Präzision meßbar sind.

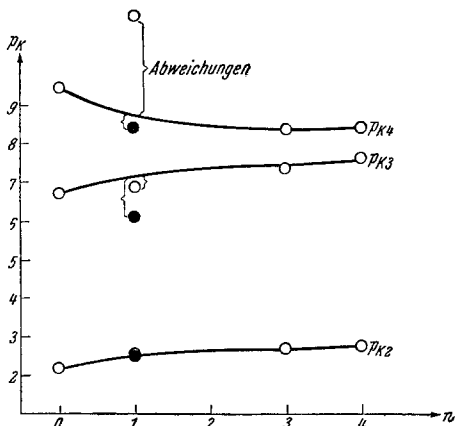


Abb. 1. (Leere Kreise: organische Phosphorsäuren und Unterphosphorsäure; volle Kreise: Pyrophosphorsäure.)

( $n = 1$ ) liegt etwas zu tief. Man kann dies verstehen, wenn man die

einfach negative Gruppe:  $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{---P---O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  als schwach acidifizierenden Substituenten

betrachtet, der im Falle von  $p_{K_2}$  auf die Acidität von:  $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{P}-\text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  und im

Falle von  $p_{K_3}$  auf diejenige von:  $\begin{array}{c} \text{OH} (-) \\ | \\ -\text{P}-\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$  einwirkt. Bei steigendem  $n$

rückt der Substituent weiter und weiter von der sauren Gruppe weg, so daß die  $p_K$ -Werte leicht ansteigen. Daß die Gruppe:  $\begin{array}{c} \text{O} (-) \\ | \\ -\text{P}-\text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  als Substi-

tuent trotz der negativen Ladung schwach acidifizierend wirkt, stimmt mit früheren Beobachtungen überein<sup>19</sup> und ist wegen der auf dem P sitzenden positiven Ladung verständlich. Der Abstand der beiden Linien beträgt 4,6 Einheiten, was, bis auf einen statistischen Faktor von  $\log 4$ , den Aciditäts-

unterschied von:  $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{P}-\text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  und:

$\begin{array}{c} \text{OH} (-) \\ | \\ -\text{P}-\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$  wiedergibt und auch

etwa der Differenz der beiden ersten Aciditätskonstanten der Phosphorsäure entspricht.

Bei  $p_{K_4}$  messen wir die Acidität der letzten verbleibenden Gruppe:  $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{P}-\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ , welche durch den Substituenten:  $\begin{array}{c} \text{O} (-2) \\ | \\ -\text{P}-\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$  geschwächt wird.

Eine stetige Kurve kann man nur durch die Punkte mit  $n = 0, 3$  und  $4$  ziehen, die dann ähnlich verläuft wie die  $p_{K_3}$ -Kurve, mit dem einen Unterschied, daß sie natürlich mit wachsendem  $n$  nicht ansteigt, sondern

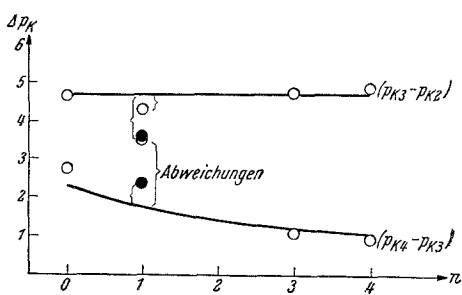


Abb. 2.

<sup>18</sup> Beim Vergleich mit den von *Treadwell* und *Schwarzenbach* erhaltenen Werten muß bedacht werden, daß es sich hier um die Ionisationskonstanten in einer Salzlösung und nicht um diejenigen in Wasser handelt.

<sup>19</sup> *Schwarzenbach, Ackermann und Ruckstuhl*, *Helv. chim. Acta* **32**, 1175 (1949).

abfällt. Der Punkt für  $n = 1$  liegt diesmal weit außerhalb dieser stetigen Kurve.

Betrachten wir nun die Pyrophosphorsäure, so finden wir, daß sich  $p_{K_2}$  gut einfügt und  $p_{K_4}$  nur wenig zu tief liegt. Hingegen fällt der Punkt für  $p_{K_3}$  stark heraus. Während sich also die Unterphosphorsäure als das normale Endglied der Diphosphonsäuren verhält, sind die Methylendiphosphon- und die Pyrophosphorsäure abnormal. Die eine hat einen viel zu großen  $p_{K_4}$ -Wert und die andere einen viel zu kleinen  $p_{K_3}$ -Wert.

Noch schöner kommt das ungewöhnliche Verhalten der Methylendiphosphon- und der Pyrosäure in der Abb. 2 zum Ausdruck, wo die Differenzen ( $p_{K_3} - p_{K_2}$ ) und ( $p_{K_4} - p_{K_3}$ ) als Funktion von  $n$  aufgetragen worden sind. Die erste dieser Differenzen sollte konstant sein, da sie lediglich den Aciditätsunterschied zwischen der ersten und der zweiten Stufe der Phosphonsäuregruppe mißt. Diese Forderung ist für zwei der organischen Diphosphonsäuren und die Unterphosphorsäure, also die Glieder mit  $n = 0, 3$  und  $4$ , erfüllt, während der Punkt für die Methylendiphosphonsäure um etwa  $0,4$  und derjenige für die Pyrosäure sogar um volle  $1,2$  Einheiten zu tief liegt.

Bei der zweiten der Differenzen ( $p_{K_4} - p_{K_3}$ ) handelt es sich um den Logarithmus des Verhältnisses der Aciditätskonstanten der symme-

trischen zweiprotonigen Säure:  $\left[ \begin{array}{cc} \text{HO} & \text{O} \\ | & | \\ \text{O}-\text{P}-\text{R}-\text{P}-\text{O} \\ | & | \\ \text{O} & \text{OH} \end{array} \right]^{-2}$ , welches im Grenzfall

( $n = \text{groß}$ ) dem Wert  $0,6$  zustreben und bei abnehmendem Abstand immer mehr ansteigen muß, so wie es wirklich gefunden wird, wenn wir wiederum von der Methylendiphosphonsäure und der Pyrosäure absehen. Wir haben den Verlauf dieser Kurve nach Gl. (1) zu berechnen versucht:

$$p_{K_4} - p_{K_3} = \frac{\varphi}{k \cdot T} + 0,60. \quad (1)$$

$\varphi$  bedeutet dabei die elektrostatische Energie, die gewonnen wird, wenn man das dritte Proton im Felde des vierten von der Molekel entfernt. Diese Energie wurde aus einer empirischen Kurve erhalten, welche das Potential in der Umgebung einer Ionenladung wiedergibt<sup>20</sup>. Als Abstand zwischen den beiden Protonen dienten die unter  $d$  in der Tabelle I angegebenen Werte. Es handelt sich um den größtmöglichen Abstand der beiden Protonen des Ions:  $\text{R}(\text{PO}_3\text{H})_2^{-2}$  bei der Annahme einer zickzackförmigen Atomkette mit Valenzwinkeln von  $109^\circ$  und den folgenden Bindungsabständen:  $\text{H}-\text{O}$ :  $0,94 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}-\text{P}$ :  $1,76 \text{ \AA}$ ,  $\text{P}-\text{C}$ :  $1,87 \text{ \AA}$  und  $\text{C}-\text{C}$ :  $1,54 \text{ \AA}$ <sup>21</sup>. Der Zahlenwert  $0,6$  ist der statistische Faktor  $\log 4$ ,

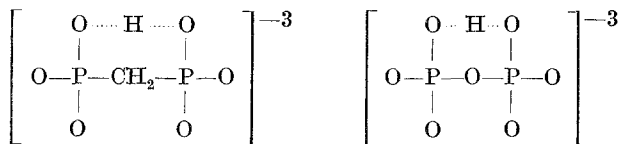
<sup>20</sup> Schwarzenbach, Z. physik. Chem. **176**, 133 (1936).

<sup>21</sup> Pauling, The Nature of the Chemical Bond. Ithaca. 1941.

der bei symmetrischen zweiprotonigen Säuren stets auftritt. Die Resultate der Berechnung sind in Tabelle 1 ebenfalls registriert und bilden die in Abb. 2 eingezeichnete Linie. Die Meßwerte der Diphosphonsäuren mit den Gliederzahlen  $n = 0, 3, 4$  liegen nicht weit von dieser berechneten Kurve weg. Daß die Diskrepanz zwischen dem berechneten und dem gemessenen Wert bei der Unterphosphorsäure etwas größer ist, darf nicht verwundern, da bei kleinen Abständen der sauren Gruppen das Resultat der Berechnung unsicher wird. Daß die gemessene  $p_K$ -Differenz hier größer ist als die berechnete, weist darauf hin, daß das Medium zwischen den Protonen des Subphosphations  $H_2P_2O_6^{-2}$  einer besonders starken Elektrostriktion unterliegt, was nicht unverständlich ist. Wiederum zeigen aber die Pyrophosphorsäure und diesmal besonders die Methylen-diphosphonsäure stark abweichendes Verhalten.

Wir kommen damit zum Schluß, daß sich die Unterphosphorsäure auf Grund ihrer Aciditätskonstanten bei den homologen Polymethylen-diphosphonsäuren gut als erstes Glied einreicht, und daß von dieser Seite keine Einwände gegen die Formel II zu erheben sind. Völlig ungewöhnlich verhalten sich aber die beiden Glieder mit  $n = 1$ , also die Methylen-diphosphonsäure und die Pyrophosphorsäure.

Was bedingt nun das ungewöhnliche Verhalten der Methylen-diphosphonsäure und der Pyrosäure? Da weder an der Struktur des Ions  $P_2O_7^{-4}$  noch an derjenigen des Methylen-diphosphonations zu zweifeln ist, kann der Grund nur in einer besonderen Anordnung der Protonen gesucht werden. Hier drängt sich nun der Gedanke an Wasserstoffbrücken auf, welche zwischen den Sauerstoffatomen der Diphosphonationen mit  $n = 1$  besonders leicht gebildet werden können, weil dann sechsgliedrige Chelatringe entstehen. Wir möchten deshalb den Ionen der vorletzten Ionisationsstufe der Methylen-diphosphonsäure und der Pyrophosphorsäure die folgende Konstitution geben:



Dann müßte die freie Ionisationsenergie des Dihydrogenanions  $H_2PCH_2O_6^{-2}$  bzw.  $H_2P_2O_7^{-2}$  (diese Energie ist proportional dem Wert  $p_{K_3}$ ) um die Bildungsenergie der Wasserstoffbrücke zu groß und die Ionisationsenergie des Monohydrogenanions  $HP_2CH_2O_6^{-3}$  bzw.  $HP_2O_7^{-3}$  (= proportional dem Wert  $p_{K_4}$ ) um denselben Betrag zu klein ausfallen. Der Wert für  $R \cdot T \cdot \ln(K_3/K_4)$  muß also bei der Methylen-diphosphonsäure und der Pyrosäure um die doppelte Bildungsenergie der Wasserstoffbrücke zu groß werden. Aus den Zahlen der zwei letzten Kolonnen der Tabelle 1 erhält man für die Differenz zwischen berechnetem und



gemessenem Wert 1,86  $p_K$ -Einheiten für Methylendiphosphorsäure und 0,70  $p_K$ -Einheiten für Pyrophosphorsäure, was einer Bildungsenergie der Wasserstoffbrücke von etwa 2,5 bzw. 0,9 Cal. entspricht. Dieses Resultat ist durchaus akzeptabel, handelt es sich doch dabei nicht um den Absolutbetrag der Bildungsenergie der Wasserstoffbrücke, sondern lediglich um die Energie, welche die größere Stabilität der Chelatbrücke gegenüber einer Wasserstoffbrücke mit dem Sauerstoffatom einer Wassermolekel des Lösungsmittels mißt. Der Chelatring ist bei der Methylendiphosphorsäure und der Pyrophosphorsäure deshalb besonders stabil, weil er sechsgliedrig ist und sich die beiden Sauerstoffatome, zwischen welchen das Proton die Brücke schlägt, sich bis auf einen Abstand von 1,8 Å nähern können. Beim Subphosphation ist der kürzest mögliche Abstand der Sauerstoffatome der beiden Phosphonatgruppen jedoch 3,3 Å, wenn wir die Valenzwinkel konstant halten wollen. Der hier denkbare Chelatring mit fünf Gliedern kann sich also nicht bilden. Eben- sowenig werden sich natürlich die acht- und neungliedrigen Chelatringe bei den Säuren VI und VII bilden.

Es ist schwer zu sagen, weshalb der Chelatring beim Methylendiphosphonation stabiler ist als beim Pyrophosphonation. Vielleicht erschwert die hydrophobe Wirkung der Methylengruppe die Ausbildung der Wasserstoffbrücken mit den Lösungsmittelmolekeln, was den Chelatring bevorzugt würde.

Nach der beschriebenen Vorstellung sollte sich die Bildung der Chelatbrücke dahin auswirken, daß  $p_{K_3}$  zu klein und  $p_{K_4}$  zu groß wird. In Wirklichkeit haben wir aber gefunden, daß bei der Methylendiphosphorsäure  $p_{K_3}$  fast normal und  $p_{K_4}$  viel zu groß, während dem bei der Pyrophosphorsäure  $p_{K_4}$  fast normal und  $p_{K_3}$  viel zu klein ist. Wir neigen zur Ansicht, daß die Wasserstoffchelatbrücke schon bei den Dihydrogenanionen ausgebildet ist, so daß der Wert von  $p_{K_3}$  nicht ihre volle Bildungsenergie zu spüren bekommt. Damit ist das Verhalten der Methylendiphosphorsäure erklärt. Dasjenige der Pyrophosphorsäure wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die P—O-Bindung wesentlich polarer ist als die P—C-Bindung. Auf den beiden P-Atomen sitzt also bei der Pyrophosphorsäure eine etwas größere positive Ladung als bei den übrigen vier Diphosphorsäuren, was eine Verschiebung ihrer  $p_K$ 's zu kleineren Werten zur Folge haben muß.

## Experimenteller Teil.

### A. Präparate.

1. Das Dinatriumsalz der *Unterphosphorsäure* wurde nach den Vorschriften von *Bansa*<sup>2</sup> hergestellt, aus verdünnter Essigsäure wiederholt umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

2. Für die Messungen an *Pyrophosphorsäure* diente käufliches Tetranatriumsalz, das mehrmals aus Wasser umkristallisiert wurde.

3. Die *Methyldiphosphonsäure*<sup>22</sup> wurde ausgehend von Chlormethylphosphonsäurechlorid<sup>19</sup>  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})_2$  dargestellt. Dieses wurde vorerst in das Diäthyl-chlormethylphosphonat übergeführt:

93 g Chlormethylphosphonsäurechlorid wurden unter guter Kühlung und sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit tropfenweise in 52 g absol. Äthylalkohol eingetragen. Nach kurzem Stehen wurde Vakuum angelegt und fraktioniert destilliert. Die Hauptmenge ging bei 10 mm Hg zwischen 109 und 111° über. Ausbeute: 80 g.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{ClP}$ . Ber. Cl 19,0, P 16,58. Gef. Cl 19,1, P 16,80.

Dieser Ester wurde nun mit Natriumdiäthylphosphit umgesetzt:

11 g metall. Natrium wurden in Xylol pulverisiert, das Xylol abgegossen, 100 ccm absol. Äther zugesetzt und darauf tropfenweise unter Rückfluß 64 g Diäthylphosphit eingetragen. Schließlich wurde bis zur völligen Auflösung des Metalls gekocht. Zu der entstandenen Lösung wurden sodann 80 g Diäthyl-chlormethylphosphonat zugetropft. Die Ausscheidung des NaCl setzt sofort ein. Der Umsatz wurde durch einstündiges Kochen auf dem Wasserbad beendet. Nun wurde das ausgeschiedene Salz abzentrifugiert, von der Lösung der Äther abdestilliert und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Der Tetraäthylester der Methyldiphosphonsäure geht bei 11 mm Hg zwischen 171 und 174° über. Ausbeute: 47%.

Zur Verseifung des Esters wurden 30 g mit 65 g konz. Salzsäure (zirka 30%ig) in Druckröhren während 8 Stdn. auf 120° erhitzt, das entstandene Äthylchlorid und die überschüssige Salzsäure abdestilliert, der Rückstand im Vakuum bei 150° getrocknet und mehrmals aus einem Gemisch von Eisessig und Äther umkristallisiert. Schließlich wurde über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet. Die Reinheitsprüfung geschah mit Hilfe der Bestimmung des Äquivalentgewichtes durch Titration an der Wasserstoffelektrode. Gef. bis zum  $\text{pH}$ -Sprung bei 5: 88; ber.: 88.

4. *Trimethyldiphosphonsäure*<sup>23</sup> wurde durch Eintragen von 1:3-Dibrompropan in die ätherische Lösung von zwei Formelgewichten Natriumdiäthylphosphit gewonnen. Aus 61 g Propylenbromid und 100 g Natriumdiäthylphosphit wurden 40 g reiner Tetraäthylester der Trimethyldiphosphonsäure erhalten, Sdp. 212 bis 213° bei 13 mm Hg. Zur Verseifung wurde diese Menge mit 68 g konz. HCl für 5 Stdn. auf 120° erhitzt, das Lösungsmittel abdestilliert, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Äquivalentgewicht aus NaOH-Verbrauch bis zum  $\text{pH}$ -Sprung bei 5: 101; ber.: 102.

5. *Tetramethyldiphosphonsäure* wurde in analoger Weise gewonnen. Das dazu benötigte 1:4-Dibrombutan gewannen wir aus Silberadipat durch Oxydation mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff-Suspension<sup>24</sup>. Der Tetraäthylester der Tetramethyldiphosphonsäure siedet unter 13 mm Hg bei 218°. Äquivalentgewicht aus NaOH-Verbrauch bis zum  $\text{pH}$ -Sprung bei 5: 109; ber.: 109.

<sup>22</sup> Vgl. wegen dieser Substanz auch *Nylen*, Dissertation, Uppsala, 1930.

<sup>23</sup> *Nylen*, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1126 (1926). — *Arbusow* und Mitarbeiter, Chem. Zbl. **1936 II**, 3660.

<sup>24</sup> *Schmid (Hans)*, Helv. chim. Acta **27**, 133 (1944).

6. Zur Darstellung der Äthylendiphosphonsäure<sup>25</sup> wurden verschiedene Versuche unternommen. Beim Eintragen von 1 : 2-Dibromäthan in Natriumdiäthylphosphit erhält man große Mengen Äthylen, was schon Nylen<sup>22</sup> festgestellt hat. Als phosphorhaltiges Destillat konnte einzig eine kleine Menge Triäthylphosphit erhalten werden. Die Phosphorverbindungen bleiben zum größten Teil als undestillierbares, in der Kälte glasig erstarrendes Öl im Kolben zurück. Auch als wir umgekehrt Natriumdiäthylphosphit in ätherischer Lösung in Äthylenbromid eintrugen, und zwar sowohl im Verhältnis 2 : 1, als auch im Verhältnis 1 : 1, war das Resultat des Umsatzes dasselbe.

### B. Messungen.

Für die Messung der Ionisationskonstanten wurden die freien Polymethyldiphosphonsäuren zu einer Konzentration von zirka  $10^{-3}$  in 0,1-n KCl gelöst und exakte Neutralisationskurven mit Hilfe der Wasserstoffelektrode aufgenommen. Als Vergleichselektrode diente eine Ag-, AgCl-Elektrode, die in dieselbe Lösung eintauchte und als Maßlösung 0,1-KOH, die zugleich 0,1-n an KCl war. Zur Gewinnung des Potentials der Vergleichselektrode wurde vor jeder Bestimmung die Neutralisationskurve von Perchlorsäure aufgenommen. Für die Unter- und Pyrophosphorsäure wurden die Salze eingewogen und vor der Titration mit Perchlorsäure angesäuert. Die Potentiale waren ausgezeichnet konstant, so daß die Werte von  $-\log [H]^+$  der einzelnen Punkte mit keinen größeren Fehlern behaftet waren als  $\pm 0,005$ .

Die Auswertung solcher Neutralisationskurven mehrprotoniger Säuren ist früher von uns eingehend beschrieben worden<sup>26</sup>.

### Zusammenfassung.

In 0,1-n KCl als Lösungsmittel konstanter ionaler Stärke wurden die zweite, dritte und vierte scheinbare Ionisationskonstante von folgenden Säuren bestimmt: Unterphosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Methyldiphosphonsäure, Trimethyldiphosphonsäure und Tetramethyldiphosphonsäure. Die Gleichgewichtskonstanten zeigen, daß sich die Unterphosphorsäure zwanglos als nulltes Glied bei den organischen Diphosphonsäuren einordnen läßt. Völlig ungewöhnlich verhalten sich hingegen die Pyrophosphorsäure und die Methyldiphosphonsäure. Als Grund kommt nur eine besondere Bindung der Protonen bei diesen Säuren in Frage. Modellbetrachtungen zeigen in der Tat, daß einzig beim Pyrophosphat- und beim Methyldiphosphonat-anion die Protonen Wasserstoffbrücken zwischen den Sauerstoffatomen der zwei Phosphonatgruppen bilden können. Diese sechsgliedrigen Chelatringe sind offenbar für das abweichende Verhalten der beiden Säuren verantwortlich.

<sup>25</sup> Vgl. auch Kosolapoff, J. Amer. chem. Soc. **66**, 109 (1944).

<sup>26</sup> Schwarzenbach, Willi und Bach, Helv. chim. Acta **30**, 1303 (1947).