JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

175. Band.

Mittheilungen aus dem Laboratorium von
Professor Wislicenus in Würzburg.

(Eingelaufen den 26. August 1874).

XXXII. Ueber die Constitution des Phosphorig- säureäthylesters und der phosphorigen Säure;

von Dr. Carl Zimmermann.

Die erste eingehende Untersuchung über die Salze der phosphorigen Säure wurde im Jahre 1828 von H. Rose *) ausgeführt. Er fand, daß dieselben meistens zwei Aequivalente Basis auf ein „Aequivalent“ der Säure, außerdem aber regelmäßig auch noch Wasser enthalten. Neben diesen „normalen“ Salzen stellte er jedoch auch noch einige saure mit nur einem Aequivalent und basische mit mehr als zwei Aequivalenten Basis dar.

Unter den „normalen“ Salzen erhalten z. B. die des Kaliums, Baryums und Zinks nach ihm die folgenden Formeln **):

*) Pogg. Annalen 9, 23.

**) Die schiefstehenden Symbole bedeuten die alten sogenannten Aequivalentgewichte.

2 Zimmermann, Const. des Phosphorigsäureäthylesters

Daraus würde folgen, daß die krystallisirte phosphorige Säure für welche ihr erster Darsteller H. Davy die Zusammensetzung

gefunden hatte, vielmehr als

aufzufassen wäre.

Ihre nächste ausführliche Bearbeitung fand die phosphorige Säure durch Ad. Würtz *) bei Gelegenheit seiner großen, im Jahre 1846 veröffentlichten Arbeiten „über die Säuren des Phosphors.“ Indem er im Allgemeinen die Arbeiten Rose's betreffs der Zusammensetzungsverhältnisse der phosphorigsauren Salze bestätigte, kam er zu dem Schlusse **), daß

„die phosphorige Säure eine Phosphorsäure sei, in welcher ein Aequivalent Sauerstoff durch Wasserstoff vertreten ist.“

Er gab ihr daher die Formel

wenn die Phosphorsäure

geschrieben wird.

Die neutralen krystallwasserfreien phosphorigsauren Salze entsprechen dann der Formel

die sauren dagegen sind

Außerdem gelang es Würtz, ein „basisches“ Bleisalz darzustellen, dessen Zusammensetzung dem Ausdrucke

nahezu entsprechend gefunden wurde.

*) Diese Annalen 58, 62.

**) Dasselbst 58, 50.

Die phosphorige Säure wurde darauf hin meist als zwei-basische Säure angesehen, obgleich Graham, der eigentliche Begründer der Lehre von der Basicität der Säuren, sie für dreibasisch hielt.

Erst im Jahre 1854 wurden wieder Thatsachen bekannt, welche für die letztere Ansicht zu sprechen schienen, denn es gelang Railton *), durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf ganz wasserfreien Weingeist, oder besser auf Natriumäthylat, den dreibasischen Aethylester der phosphorigen Säure

darzustellen und denselben durch Verseifung in Salze der gewöhnlichen phosphorigen Säure umzuwandeln.

Im Würtz'schen Laboratorium fand im Jahre 1864 Menschutkin **) die acetylopyrophosphorige Säure

deren Salze beim Entwässern nach der Formel

zusammengesetzt sind, mit Ausnahme eines dreibasischen Bleisalzes

Sie leitet sich von einer pyrophosphorigen Säure

ab, welche am einfachsten aus der dreibasischen phosphorigen Säure durch Wasseraustritt entstanden gedacht werden kann,

dagegen sich aus der früheren Würtz'schen Formel

kaum entwickeln läßt.

*) Diese Annalen 92, 348.

**) Dasselbat 123, 317.

4 Zimmermann, Const. des Phosphorigsäureäthylesters

In den Jahren 1866 und 1867 veröffentlichte Rammelsberg ausgedehntere Arbeiten über die phosphorigsauren Salze, um auf Grund derselben zu einem Entscheide über die Constitution der Säure zu gelangen. Er kam dabei zunächst *) zu dem Schlusse,

dafs sich alle trockenen phosphorigsauren Salze auf drei bestimmte Hydrate beziehen lassen.

Nämlich auf

In allen dreien nimmt er also das Radical HPO an, welches sich in der Würtz'schen Formel befindet, wenn man dieselbe in Atomsymbole übersetzt :

In seiner Abhandlung vom Jahre 1867 dagegen entwickelte Rammelsberg **) etwas andere Anschauungen. Nach denselben müssen alle phosphorigsauren Salze von einer und derselben vierbasischen phosphorigen Säure, und zwar der Gesamtformel nach Menschutkin's pyrophosphoriger Säure,

deriviren, welche in den drei früher aufgestellten Categoricen von Salzen mit verschiedenen Mengen Wasser verbunden sein sollen. Es würden demnach

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1866, 117; Journal für prakt. Chemie **100**, 10.

) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1867, 141; Pogg. Annalen **131, 263, 359 und **132**, 481.

Die Formeln der Ester der phosphorigen Säure modificiren sich demnach folgendermaßen :

Die letzten Formeln Rammelsberg's scheinen von Seiten anderer Chemiker nicht acceptirt worden zu sein, dagegen wurde die phosphorige Säure vielfach, in Uebersetzung des alten Würtz'schen Ausdrucks, als fünfwerthig gesättigtes Phosphorderivat betrachtet und

geschrieben. Damit würde sich ihre Bibasicität vollkommen erklären, andererseits ihre stark reducirende Wirkung auf Oxyde der edlen Metalle gewissermaßen durch ihre Aldehydnatur begreifen lassen. Die phosphorige Säure wäre demnach der Drittäldehyd der Phosphorsäure, und ihr Uebergang in diese würde analog dem Vorgange

durch die Gleichung

auszudrücken sein.

In dem auf die Veröffentlichung der letzten Arbeiten Rammelsberg's folgenden Jahre sprach sich Wichel-

6 Zimmermann, Const. des Phosphorigsäureäthylesters

haus*) wieder für die trihydratische Natur der phosphorigen Säure aus, indem er freilich gleichzeitig auch die Phosphorsäure, wie alle Phosphorverbindungen ohne Ausnahme, als dreiwertig gesättigtes Phosphorderivat betrachtet. Nach ihm ist die phosphorige Säure

Phosphorsäure dagegen

Phosphortrichlorür

Phosphoroxychlorid

Phosphorpentachlorid dagegen

also eine sogenannte Molecularverbindung.

Auch die Ansichten von Wichelhaus scheinen keine große Zustimmung gefunden zu haben, da die von ihm beigebrachten vermeintlichen Beweise für die constante dreiwertige Natur des Phosphors ausnahmslos in Thatsachen bestehen, welche sich ganz ungezwungen, und wohl sogar am einfachsten, auf den fünfwerthigen Phosphor beziehen lassen.

Betreffs der Constitution der phosphorigen Säure sind die Anschauungen auch heute noch unsichere und auseinandergehende, wie vordem. Unter denjenigen Chemikern, welche sogenannte Structurformeln anwenden, d. h. die diesen zu Grunde liegenden Anschauungen theilen, scheint allerdings die modificirte Würtz'sche Formel

*) Diese Annalen, Suppl.-Bd. 6, 257.

gegenwärtig die meisten Anhänger, und zwar aus den oben angeführten Gründen, zu finden, wenigstens so weit die Salze der Säure in Betracht kommen. Die daraus folgende Consequenz, den dreibasischen Phosphorigsäureäthylester demnach als den Diäthylester der Monoäthylphosphinsäure

anzusehen, scheint dagegen nicht im gleichen Mafse anerkannt zu werden.

Nachdem A. W. Hofmann*) durch Oxydation der Monalkylphosphine und Dialkylphosphine durch Salpetersäure die betreffenden Phosphinsäuren dargestellt hat, mußte sich die Constitution wenigstens des Phosphorigsäureesters mit Sicherheit ermitteln lassen. Ist derselbe wirklich ein Derivat des fünfwerthigen Phosphors, kommt ihm also obige Formel zu, so sollte derselbe sich durch Kochen mit Alkalien zu Salzen der Monoäthylphosphinsäure verseifen, durch Oxydation mit Salpetersäure sich in Aethylphosphinsäure verwandeln lassen.

Die Verseifung hat schon R a i l t o n ausgeführt. Er wandte Barytwasser an und erhielt bei dem Verhältnifs

ein krystallisirendes Baryumsalz von der Formel

mit der doppelten Barytmenge dagegen ein nicht krystallinisches Salz, welches durch überschüssigen Baryt in ein unlösliches Baryumsalz, vermuthlich

umgewandelt wurde.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 104.

8 Zimmermann, Const. des Phosphorigsäureäthylesters

Diese Beobachtungen bieten allerdings nicht genügende Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Frage dar, da die erstere Verbindung nur analysirt wurde und noch immer durch die Formel

auszudrücken sein könnte. Indessen spricht gegen diese Annahme immerhin der Verlauf der Einwirkung überschüssigen Baryumhydrats.

Auf Wunsch von Herrn Prof. Wislicenus habe ich es daher unternommen, zunächst die Frage nach der Constitution des Phosphorigsäureäthylesters einem genaueren Studium zu unterwerfen.

Eigene Versuche.

1. *Darstellung des neutralen Phosphorigsäureäthylesters.*
 — Railton giebt*) zur Bereitung des Phosphorigsäureäthylesters zwei verschiedene Methoden an, deren erste in der Einwirkung des Phosphortrichlorürs auf absoluten Alkohol besteht. Das Chlorür wird dem Weingeist, welcher sich in einer durch Kältemischung abgekühlten tubulirten Retorte befindet; durch ein zu capillarer Spitze ausgezogenes Trichterrohr tropfenweise zugesetzt; die Mischung wird hierauf, nachdem die freiwillige Einwirkung vorüber ist, noch einige Zeit lang im Wasserbade erwärmt und, sobald auf diese Weise der grösste Theil des entstandenen Chlorwasserstoffs verjagt ist, destillirt. Der zwischen 140° und 196° übergehende Antheil wird darauf neuer fractionirter Destillation unterworfen. Das zwischen 188° und 191° Uebergende ist der Ester.

*) Diese Annalen 92, 348.

Die Methode scheint Railton und Williamson, in dessen Laboratorium die Untersuchung ausgeführt wurde, nicht ganz befriedigt zu haben. Sie wurde, um die Verbindung leichter darzustellen, dahin modificirt, dafs in einer Retorte zu drei Moleculen Natriumäthylat, welches mit Aethyläther vermischt war, allmählig unter Umschütteln ein Molecul Phosphortrichlorür zugesetzt wurde. Der Aether wurde hierauf im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand in einem Oelbade, dessen Temperatur man auf 240° steigen liefs, destillirt. Das letzte Destillat wurde darauf in einer Wasserstoffatmosphäre rectificirt und das bei 188° Uebergehende besonders aufgefangen.

Das so gewonnene Tryäthylphosphit beschreibt Railton als unangenehm riechende Flüssigkeit von 1,075 spec. Gewicht, welche in emer Wasserstoffatmosphäre bei 188°, in der Luft bei 191° siedet, sich in Wasser, Alkohol und Aether löst und in Berührung mit der Luft sich allmählig zersetzt.

Nach der ersten Railton'schen Methode stellte auch Wichelhaus *) den Phosphorigsäureäthylester dar und giebt an, bei Anwendung von absolut wasserfreiem Alkohol nahezu die theoretische Ausbeute erhalten zu haben.

Ich mufs bekennen, dafs keine der erwähnten Verfahrensweisen mich vollständig befriedigt hat. Die Ausbeute fiel, trotz vorsichtigsten Arbeitens mit wasserfreien Materialien, manchmal äufserst gering aus. Ich vermurthe, dafs der gebildete Phosphorigsäureester sich bei höherer Temperatur mit etwa noch vorhandenem Alkohol zu sauren Estern und Aether, z. B. nach der Gleichung

und vielleicht auch in folgender Weise

*) Diese Annalen, Suppl.-Bd. 3, 263.

10 Zimmermann, *Const. des Phosphorsäureäthylesters*

umsetzt. Die entstandenen sauren Ester zerfallen dann bei stärkerem Erhitzen unter Bildung von Phosphorwasserstoffgas, welches sich manchmal in Strömen entwickelte, und einigemal auch zu Selbstentzündung und Explosionen führte, trotzdem, wie schon gesagt, die Gegenwart von Feuchtigkeit möglichst ausgeschlossen worden war.

Nach vielfachen Versuchen bin ich dazu gelangt, die zweite Methode Railton's so zu modificiren, daß bei einigermaßen sorgfältiger Arbeit mit Sicherheit auf eine Ausbeute von 65 bis 70 pC. von der theoretischen Menge des Präparats gerechnet werden kann.

Außer vollkommener Trockenheit aller Apparate und des angewandten Aethyläthers und Reinheit des Phosphortrichlorürs ist es absolut nothwendig, vollkommen krystallalkoholfreies Natriumäthylat anzuwenden.

Das in gewöhnlicher Weise dargestellte, vom überschüssigen Alkohol befreite Natriumäthylat muß zu diesem Zwecke bis zu constantem Gewichte auf 180 bis 200 erhitzt werden *). Nach dem Erkalten in vollkommen trockener Atmosphäre wird es schnell gepulvert, in trockenem stark gekühltem Kolben mit alkohol- und wasserfreiem Aether übergossen und unter stetem Schütteln tropfenweise mit dem der Gleichung

entsprechenden Quantum Phosphortrichlorür vermischt. Nach Beendigung der Einwirkung läßt man den Kolben wohl verschlossen stehen, bis das abgeschiedene Chlornatrium sich möglichst zu Boden gesetzt hat und gießt nun die klare ätherische Lösung in eine trockene tubulirte Retorte ab. Der Kochsalzschlamm wird noch einige Male mit etwas reinem Aether durchgeschüttelt und letzterer jedesmal klar in die Retorte abdecantirt. Auf diese Weise entfernt man vor der

*) Geuther und Scheitz, Zeitschrift für Chemie 1868, 378.

Destillation leicht das Chlornatrium, aus welchem sich der Phosphorigsäureester nicht nur schwer vollkommen herausdestilliren läßt, mit dem er sich vielmehr unter Umständen, vielleicht veranlaßt durch Spuren von Alkohol oder Feuchtigkeit, wirklich umsetzt.

Der Aether wird nun aus dem Wasserbade abdestillirt, während gleichzeitig ein langsamer Strom trockenen Wasserstoffgases den Apparat durchströmt, und zuletzt der Rückstand im fortdauernden Wasserstoffstrome aus dem Oelbade rectificirt. Das Thermometer steigt dabei fast plötzlich vom Siedepunkte des Aethers auf 188° und bleibt bei dieser Temperatur constant, bis Alles übergegangen ist.

Natriumäthylat anzuwenden, welches nach völliger Befreiung von gebundenem Krystallalkohol einige Zeit lang, wenn auch in gut verschlossenen Gefäßen, aufbewahrt worden ist, ist nicht rathsam. Es wird von demselben doch mit der Zeit etwas Wasser aufgenommen. Trocknet man nachher auch wieder bei 180 bis 200° , so enthält das Präparat doch leicht etwas Natriumhydrat, welches Nebenumsetzungen hervorruft.

Das von mir dargestellte Triäthylphosphit hatte vollkommen die von Railton angegebenen Eigenschaften. Ich habe es trotzdem nicht unterlassen es zu analysiren, um mich von seiner Reinheit zu überzeugen.

- I. 0,5690 Grm. Substanz, im zugeschmolzenen Glasrohre durch starke Salpetersäure bei 180° oxydirt, ergaben 0,3780 Magnumpyrophosphat (0,105478 P).
- II. 0,765 Grm. lieferten in derselben Weise behandelt 0,512 Magnumpyrophosphat (0,142991 P).
- III. 0,2695 Grm. lieferten bei der Verbrennung 0,4285 Kohlensäure (0,116864 C) und 0,2240 Wasser (0,024689 H).

Diese Zahlen entsprechen vollkommen der Formel $\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_{15}$:

12 Zimmermann, Const. des Phosphorigsäureäthylesters

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₆	72	43,87	—	—	43,86
H ₁₄	15	9,03	—	—	9,24
P	31	18,67	18,54	18,69	—
O	48	28,93	—	—	—
	166	100,00.			

2. *Verseifung des Phosphorigsäureesters.* — Beim Erwärmen von Phosphorigsäureäthylester mit reiner Kalilauge verschwindet der unangenehme Geruch in kurzer Zeit. Die alkalische Salzlösung wurde hierauf mit Essigsäure versetzt, bis sie auch nach dem Kochen noch ganz schwach sauer reagierte. Sie verhielt sich nun durchaus wie die Lösung eines gewöhnlichen phosphorigsauren Salzes, reducirte z. B. massenhaft Silber und Quecksilber aus ihren Salzen.

Um die Gegenwart der phosphorigen Säure in dieser Lösung mit voller Sicherheit darzuthun, wurde sie mit Chlorbaryum versetzt und das nach einiger Zeit abgeschiedene Baryumsalz an der Luft getrocknet und darauf analysirt.

0,396 Grm. desselben wurden mit Salpetersäure oxydirt und diese darauf durch Abdampfen mit Salzsäure vollständig entfernt, der Rückstand wurde dann in Wasser gelöst und nach Zusatz von Salzsäure mit Schwefelsäure ausgefällt. Es wurden so 0,4087 Baryumsulfat gewonnen.

Filtrat und Waschwasser wurden darauf stark eingengt, mit Ammoniak übersättigt und durch Magnesiamischung die Phosphorsäure ausgefällt. Die Menge des zur Bestimmung gebrachten Magnesiumpyrophosphats betrug 0,1951 Grm.

Die gefundenen Werthe entsprechen durchaus der von allen Untersuchern dem Baryumphosphit gegebenen Formel

	Berechnet	Gefunden
Ba	60,62	60,68
P	13,72	13,76.

Nach diesem Vorgange des Verseifungsprocesses kann der Phosphorigsäureäthylester unmöglich die Formel

haben, da eine solche Verbindung beim Kochen mit Alkalien unbedingt nur in Salze der Aethylphosphinsäure und nicht in solche der phosphorigen Säure übergehen könnte.

3. *Oxydation des Phosphorigsäureäthylesters mit Salpetersäure.* — Der reine, im Wasserstoffstrome bei 188° siedende Ester wurde nach dem von A. W. Hofmann für die Darstellung von Monomethylphosphinsäure *) angegebenen, auch für die Bereitung der Monoäthylphosphinsäure **) geltenden Verfahren der Oxydation unterworfen, um ihn, wenn er wirklich Diäthylester einer Aethylphosphorigsäure d. h. der Aethylphosphinsäure wäre, in letztere zu verwandeln

wobei selbstverständlich der gebildete Aldehyd zum größten Theil in Essigsäure, vielleicht zum Theil auch in andere Oxydationsproducte übergehen mußte.

Es wurden zu dem angegebenen Zwecke 25 Grm. des Esters allmählig zu starker, wenn auch nicht rauchender Salpetersäure hinzugesetzt. Die Reaction war eine sehr heftige und mußte durch äußere Abkühlung gemäßiget werden. Nachdem sie beendet war, wurde erhitzt bis keine rothen Dämpfe mehr entwichen und die Flüssigkeit dann zur Hälfte abdestillirt. In dem Destillate konnte viel Essigsäure nachgewiesen werden.

Die rückständige Flüssigkeit wurde nun auf dem Wasserbade wiederholt, jedesmal nach Zusatz von etwas Wasser, abgedampft bis alle Salpetersäure entwichen war. Beim Er-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 105.

**) Daselbst 5, 110.

14 Zimmermann, Const. des Phosphorigsäureäthylesters

kalten des zuletzt möglichst eingeeengten Rückstands schieden sich relativ viele spiefsige Krystalle aus, welche, herausgenommen, sich als Oxalsäure auswiesen. Sie wurden in Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und nach starkem Ansäuern mit Essigsäure durch Chlorcalcium ausgefällt. Der Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, gewaschen und bei 150° vollkommen getrocknet. Zwei Calciumbestimmungen ergaben folgende Resultate :

I. 0,867 Grm. hinterließen nach dem Glühen bei Luftzutritt 0,6803 CaCO_3 .

II. 0,845 Grm. ergaben ebenso behandelt 0,6680 CaCO_3 .

Das Salz enthielt demnach 31,39 und 31,36 pC. Calcium, während sich für ganz wasserfreies Oxalat 31,25 pC. berechnet.

Der von den Oxalsäurekrystallen getrennte Syrup wurde nun mit Wasser verdünnt und mit Bleioxyd gekocht, bis die saure Reaction verschwunden war. Die gesammelten unlöslichen Bleisalze wurden darauf mit warmer Essigsäure vollkommen ausgezogen, wobei sich äthylphosphinsaures Blei, wenn es vorhanden war, hätte lösen müssen. Die filtrirten essigsauren Auszüge wurden mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, vom Schwefelblei getrennt und auf dem Wasserbade verdunstet. Statt eines beim Erkalten wallrathähnlichen erstarrenden Oeles, der Aethylphosphinsäure, wurde nur eine Spur eines stark sauer reagirenden Syrups erhalten, der nicht erstarrte und nach dem Neutralisiren mit Ammoniak bei Zusatz von Silbersalpeter einen gelben pulverförmigen Niederschlag von Silberphosphat fallen liefs. Die Gesammtmenge desselben, auf getrocknetem Filter gesammelt, betrug nur 0,08 Grm.

Aethylphosphinsäure hatte sich somit *nicht* gebildet.

Der in Essigsäure unlösliche Bleisalzrückstand war sehr beträchtlich. Er wurde in Wasser suspendirt und durch langes Einleiten von Schwefelwasserstoff vollkommen zerlegt. Das

Filtrat hinterließ auf dem Wasserbade eine relativ sehr bedeutende Menge eines stark sauren Syrups, welcher sich durch alle Reactionen als gewöhnliche Phosphorsäure erkennen ließ.

Die Oxydation hatte demnach ebensowohl alle Aethylgruppen, als auch den Phosphor des angewendeten Esters erfaßt. Die Annahme, es könnte vielleicht Aethylphosphinsäure als intermediäres Product entstanden und erst später weiter oxydirt worden sein, ist angesichts der von A. W. Hofmann ermittelten Eigenschaften der Phosphinsäuren absolut unzulässig. Damit aber ist der Beweis geliefert, daß dem Phosphorigsäureäthylester unmöglich die Formel

zukommen kann, er vielmehr als Oxyäthylderivat des dreiwertigen Phosphors

aufzufassen ist.

4. *Oxydation des Phosphorigsäureäthylesters durch Atmosphärsauerstoff.* — Eine weitere wichtige Bestätigung der letzteren Constitutionsformel lieferte die directe Ueberführbarkeit des Triäthylphosphits in Triäthylphosphat durch Aufnahme von gewöhnlichem Sauerstoff. Die Absorption des letzteren konnte in ihrem Verlaufe durch häufige Ermittlung der Gewichtszunahme genau constatirt werden.

Ein langhalsiges Kölbchen wurde durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen, in welchen zwei Gasleitungsröhren eingesetzt waren. Durch Ueberschieben von mit Glasstäbchen verschlossenen Kautschukröhren konnten dieselben vollständig abgesperrt werden. In das Kölbchen wurde 5,4287 Grm. reiner Phosphorigsäureäthylester eingebracht, die Luft

16 Zimmermann, Const. des Phosphorsäureäthylesters

durch reines und trockenes Sauerstoffgas ersetzt und nach dem Verschließen der Gasleitungsröhren gewogen. Das Gewicht des gefüllten Apparats betrug 52,6631 Grm.

Am nächsten Tage schon war Verminderung des inneren Drucks deutlich bemerkbar und es wurde nach dem Zulassen neuen Sauerstoffs eine Gewichtsvermehrung um 0,0082 Grm. constatirt. In der Folge wurde meist täglich der aufgenommene Sauerstoff ersetzt und dann das Gewicht des Apparats bestimmt. Zur Charakterisirung des Vorganges gebe ich in Folgendem die Wägungen nach Zwischenräumen von je zehn Tagen an.

Beginn des Versuches am

Datum	Gewicht	Zunahme
12. November 1873	52,6631 Grm.	} 0,0082 Grm. in 1 Tage
13. " "	52,6713 "	
23. " "	52,7605 "	} 0,0892 " " 10 Tagen
3. December "	52,8348 "	
13. " "	52,9217 "	} 0,0748 " " " "
23. " "	53,0046 "	
2. Januar 1874	53,0269 "	} 0,0869 " " " "
12. " "	53,0986 "	
22. " "	53,1578 "	} 0,0829 " " " "
		} 0,0223 " " " "
		} 0,0817 " " " "
		} 0,0592 " " " "

Am 24. Januar betrug das Gewicht 53,1615 Grm. und nahm nun auch nach mehreren Tagen nicht mehr zu. Zwischen dem 23. December und dem 2. Januar war die Gewichtszunahme jedenfalls deshalb so gering ausgefallen, weil während der Woche zwischen Weihnachten und Neujahr das Zimmer nur selten geheizt worden war.

Die Gesamtgewichtszunahme der 5,4287 Grm. Phosphorsäureester betrug somit 0,4984 Grm.; sie hätte nach der Gleichung

0,5232 Grm. betragen sollen. Wahrscheinlich war während der langen Dauer des Versuches und des öfters wiederholten,

wenn auch kurzen Durchleitens von Sauerstoffgas durch das Kölbchen etwar Ester verdunstet. Immerhin kommt die gefundene Zahl der theoretischen sehr nahe.

Mit dem Ester war eine vollständige Umwandlung vor sich gegangen. Der unangenehme Geruch war vollkommen verschwunden. Bei der Destillation zeigte das Thermometer, als es von den Dämpfen erreicht wurde, 204° , stieg aber schnell auf 214° , bei welcher Temperatur fast die ganze Menge überging. Wichelhaus giebt den Siedepunkt des Phosphorsäureesters zu 203° an, Limpricht *) dagegen fand ihn bei 215° , ebenso auch Carius **).

Um die Identität des oxydirten Phosphorigsäureäthylesters mit dem Phosphorsäureester über allen Zweifel hinaus festzustellen, wurde das bei 214° übergehende Präparat analysirt und ergab dabei folgende Zahlen :

- I. 0,902 Grm. Substanz, im verschlossenen Rohre durch Natronlauge verseift, gaben 0,5490 Magniumpyrophosphat (0,153324 P).
- II. 0,676 Grm. Substanz, auf dieselbe Weise behandelt, lieferten 0,418 Magniumpyrophosphat (0,116739 P).
- III. 0,222 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,322 Kohlensäure (0,087818 C) und 0,168 Wasser (0,018667 H).

Diese Ergebnisse entsprechen vollkommen der Formel $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3$:

	Berechnet		Gefunden		
	I.	II.	I.	II.	III.
P	31	17,03	17,00	17,27	—
C ₆	72	39,59	—	—	39,56
H ₁₅	15	8,22	—	—	8,41
O ₄	64	35,16	—	—	—
	182	100,00.			

*) Diese Annalen **134**, 347.

) Dasselbst **137, 121.

Triäthylphosphit wird demnach bei gewöhnlicher Temperatur allmählig in Triäthylphosphat umgewandelt und kann daher unmöglich Aethylphosphorigsäureester, d. h. Aethylphosphinsäureester sein.

5. *Verhalten des Phosphorigsäureesters bei höherer Temperatur.* — Wie bekannt zerfällt die phosphorige Säure schon bei mäßigem Erhitzen in Phosphorsäure und reines Phosphorwasserstoffgas. Diese Reaction scheint in gewissem Grade für die Formel $\text{PHO}(\text{OH})_2$ zu sprechen, da nach ihr die phosphorige Säure theilweise schon ein Phosphorhydrür ist; sie läßt sich indessen eben so gut auch aus der Formel $\text{P}(\text{OH})_3$ erklären :

Immerhin ist zuzugeben, daß der Phosphorigsäureäthylester sich bei der trockenen Destillation verschieden verhalten kann, je nachdem er sich von fünfwerthigem oder dreiwerthigem Phosphor ableitet.

Die Aethylester zersetzen sich meist bei höherer Temperatur in die Säure und Aethylen. Es könnte demnach aus $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ neben Aethylen die phosphorige Säure entstehen, welche weiter zu Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas zerfallen würde :

Entspräche der Ester dagegen der Formel $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, so könnte er bei höherer Temperatur neben Phosphorsäureester, resp. Phosphorsäure und Aethylen, möglicherweise Triäthylphosphin bilden.

Obgleich dem Versuche wirkliche Beweiskraft nicht zugesprochen werden kann, da auch andere als die erwähnten Vorgänge denkbar wären, so hielt ich es doch nicht für ganz überflüssig, ihn anzustellen.

In einem zugeschmolzenen Glasrohre wurden 5 Grm. $(C_2H_5)_3PO_3$ zehn Stunden lang auf 250° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich ein auſserordentlich starker Druck, trotzdem dasselbe durch Eis abgekühlt war. Das entweichende, stark nach Phosphorwasserstoffgas riechende Gas wurde durch Silbernitratlösung geleitet und brachte darin eine starke schwarze Fällung hervor. Ein groſser Theil desselben ging indessen unabsorbirt hindurch.

Der im Rohre bleibende Rückstand war höchst zähflüssig. Beim Erhitzen ging nichts Flüssiges über und in vorgelegter ätherischer Schwefelkohlenstofflösung entstand keine Spur der charakteristischen Verbindung

so daſs Triäthylphosphin jedenfalls nicht entstanden war. Der zähe Rückstand löste sich in Wasser, fällte Silbernitratlösung gelb, brachte aber unter keinen Umständen Silberreduction hervor.

Er bestand daher augenscheinlich wesentlich aus gewöhnlicher Phosphorsäure. Der Proceſs scheint also wirklich nach der Gleichung

verlaufen zu sein.

6. *Einwirkung des Schwefels auf Phosphorigsäureester.* — Der Phosphorigsäureester konnte möglicherweise sich zu Schwefel analog wie zu Atmosphärsauerstoff verhalten, d. h. direct ein Atom Schwefel binden und in den Ester $PS(C_2H_5)_3$ übergehen.

Ueber letztere Verbindung liegt eine kurze Notiz von Chevrier *) vor, wonach dieselbe ein unangenehm riechendes, nicht unzersetzt destillirbares Oel sein soll.

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1869, 348; Zeitschrift für Chemie 1869, 413.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Phosphorsäureester und Schwefel nicht merkbar auf einander ein, erhitzt man dagegen im Wasserbade, so macht sich bald ein höchst unangenehmer Geruch, welcher dem des Thiocarbonsäureesters $\text{CS}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ sehr ähnlich ist, bemerkbar. Auch durch sehr langes Verweilen bei dieser Temperatur läßt sich der Proceß nicht vollenden und die größte Menge des nach dem Verhältnisse $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + \text{S}$ zugesetzten Schwefels bleibt unverändert.

Erst beim weiteren Erhitzen bis über den Schmelzpunkt des Schwefels hinaus wird derselbe vollständig gelöst, gleichzeitig aber destillirt eine wasserhelle, leicht bewegliche, nach Diäthylsulfid riechende Flüssigkeit über, während im Kölbchen ein zähflüssiger Rückstand hinterbleibt. Bei der Rectification ging das Destillat fast vollständig bei 55° über. Dasselbe ist indessen kein einfacher chemischer Körper, sondern ein Gemenge von Mercaptan mit Diäthylsulfid. Seine alkoholische Lösung wurde erwärmt und mit Quecksilberoxyd geschüttelt, so lange sich von letzterem etwas löste und dann von dem Quecksilberoxydüberschusse abgegossen. Beim Erkalten schieden sich glänzende, leicht schmelzende Blättchen ab, welche durchaus dem Mercuridithioäthylat ähnelten.

0,2900 Grm. desselben wurden in Alkohol gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das abgeschiedene Quecksilbersulfid wurde auf bei 105° getrocknetem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Seine Menge betrug 0,1564 Grm. Es ergibt sich somit ein Quecksilbergehalt von 0,184828 Grm. oder 61,27 pC., während die Formel $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Hg}$ 62,11 pC. erfordert.

Die gefundene Zahl stimmt allerdings mit der Theorie nicht ganz überein, kommt ihr jedoch, bei der geringen Menge verwendbarer Substanz, welche eine Reinigung durch Umkrystallisiren nicht zuließe, so weit nahe, daß kein Zweifel an der Gegenwart des Aethylmercaptans im Destillationsproducte obwalten kann.

Die von den Krystallen getrennte, stark nach Diäthylsulfid riechende Mutterlauge gab auf Zusatz alkoholischer Quecksilberchloridlösung noch einen schweren, in heißem Alkohol sehr wenig löslichen Niederschlag, welcher durchaus der aus Thioäther entstehenden Verbindung glich. Die Quantität fiel indessen zu gering aus, um eine zuverlässige Quecksilberbestimmung damit wagen zu können.

Bei der Einwirkung des Schwefels auf Phosphorigsäureester unter dem Einflusse höherer Temperatur ist es daher unmöglich, den Trioxyäthylester des Thiophosphoryls $\text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, zu erhalten, da die Einwirkung erst bei Temperaturen abläuft, welche die erwartete Verbindung zersetzen. Möglicherweise bildet sich diese anfangs doch, zerfällt aber bei der angewendeten Temperatur, etwa nach der Gleichung

Ich behalte mir vor, nicht nur diese Zersetzung näher zu studiren, sondern auch noch weitere Versuche zur Darstellung des Esters

vorzunehmen, und zwar zu diesem Zwecke zunächst die Einwirkung von schon bei gewöhnlicher Temperatur Schwefel abgebenden Verbindungen, z. B. Wasserstoffsupsulfid, auf Phosphorigsäureester zu untersuchen.

7. *Versuch zur Darstellung eines dreibasischen Alkalisalzes der phosphorigen Säure.* — Wenn man bedenkt, daß die gewöhnliche Phosphorsäure beim Zusammentreffen mit kohlensauen Salzen nur zwei ihrer drei Hydroxylwasserstoffatome durch Metalle vertreten läßt, gegenüber den Carbonaten sich demnach wie eine zweibasische Säure verhält, so kann es nicht auffallen, daß die sauerstoffärmere phosphorige Säure, selbst wenn sie drei Hydroxylgruppen enthält, noch weniger deutliche Tribasicität besitzt. Jedenfalls müßten dreibasische Salze

noch viel leichter, als dies bei der Phosphorsäure geschieht, in zweibasische übergeführt werden. Was bei letzterer durch Kohlensäure geschieht, könnte möglicherweise bei der phosphorigen Säure schon durch Wasser bewerkstelligt werden, wenn das betreffende basische Hydrat darin löslich ist.

Die schon dargestellten „basischen“ Salze der phosphorigen Säure, namentlich das Würtz'sche Bleisalz, können leider für den Nachweis der Tribasicität der phosphorigen Säure nicht benutzt werden, da das bivalente Blei außerordentlich leicht wirklich basische Salze liefert. Die von Würtz dem Bleisalz gegebene Molecularformel

kann vorläufig ebensowohl die eines neutralen Phosphits

als die eines basischen Salzes von einer der Structurformeln

oder

sein.

Die Frage, ob die phosphorige Säure bei Gegenwart eines Ueberschusses stark basischer Hydrate wirklich dreibasisch wirken könne oder nicht, erfordert den Nachweis der Möglichkeit oder Unmöglichkeit der Darstellbarkeit von Salzen mit drei Atomen einwerthiger Metalle.

Bei der außerordentlich schweren Krystallisirbarkeit der zweibasischen Alkalisalze der phosphorigen Säure ist ähnliches Verhalten etwaiger dreibasischer Salze fast mit Sicherheit zu erwarten und die Reingewinnung solcher in krystallinischem Zustande wahrscheinlich nicht ausführbar.

Geleitet von den oben mitgetheilten Erwägungen empfahl mir Herr Prof. Wislicenus ein Verfahren zur Constatirung der Existenz dreibasischer Alkaliphosphite, welches in der That zu dem vermutheten Resultate führte.

Reine krystallisirte phosphorige Säure wurde zunächst mit reinem Natriumhydrat, welches in Alkohol vollkommen löslich war, bis zu schwach alkalischer Reaction versetzt. Es wurde auf diesem Wege das zweibasische, in Alkohol lösliche Natriumphosphit Na_2HPO_3 erhalten und diesem nun noch die doppelte Menge Natriumhydrat in ganz concentrirter wässriger Lösung hinzugesetzt.

Der nach dem Verhältnisse $\text{Na}_2\text{HPO}_3 + 4\text{NaOH}$ gemischten concentrirten Lösung wurde nach zweistündigem Stehen allmähig absoluter Alkohol unter Umrühren hinzugefügt. Es schied sich ein zäher Syrup aus, über welchem ein stark alkalisch reagirende alkoholische Flüssigkeit stand. Letztere wurde abgegossen und der Syrup noch mehrmals mit neuen Portionen absoluten Alkohols durchgearbeitet, bis derselbe nur noch sehr schwach alkalische Reaction zeigte. Er wurde darauf über Schwefelsäure in das Vacuum gebracht. Selbst nach mehreren Monaten war keine erkennbare Krystallisation eingetreten. Auf Reindarstellung des abgeschiedenen, sehr stark alkalisch reagirenden Salzes mußte ich daher verzichten und mich damit begnügen, in dem steifen Syrup, der zwar noch Wasser enthielt, aber kaum mehr abgab, das Verhältniß zwischen Phosphor und Natrium zu ermitteln.

Es wurde zu diesem Zwecke jedesmal eine beliebige Menge mit Salpetersäure oxydirt, nach Beendigung der durch massenhafte Entwicklung rother Dämpfe charakterisirten Reaction die Phosphorsäure durch Magnesiamischung und Ammoniak ausgefällt und das Ammon-Magniumphosphat unter den gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln gesammelt und als Magniumpyrophosphat gewogen. Die Filtrate und Wasch-

wasser wurden darauf verdampft, alle Ammonsalze verjagt, aus der wässerigen Lösung des Glührückstandes mit Baryt die Magnesia in gewöhnlicher Weise entfernt und das Filtrat durch Ammoncarbonat vom Baryt befreit. Die bleibende Lösung wurde darauf zur Trockne gebracht, vorhandene Ammonsalze durch Glühen entfernt und über dem Rückstande Schwefelsäure abgeraucht. Das beim Glühen zurückbleibende Natriumsulfat wurde gewogen.

Auf diese Weise wurden folgende Zahlen erhalten :

1. Eine Portion des Salzes ergab 1,1458 Grm. $Mg_2P_2O_7$ und 2,1935 Na_2SO_4 oder

	P	Na
	0,313991 Grm.	0,710556 Grm.
die Atomzahlquotienten	0,0103	0,0296
das Atomverhältniß	1	: 2,87;

2. Eine andere Portion lieferte 0,7636 Grm. $Mg_2P_2O_7$ und 1,4690 Na_2SO_4 oder

	P	Na
	0,218257 Grm.	0,475873 Grm.
die Atomzahlquotienten	0,00688	0,0207
das Atomverhältniß	1	: 3,01.

Das Verhältniß zwischen Phosphor und Metall ist demnach das erwartete 1 : 3. Da die Lösung des Salzes Silber und Quecksilber aus ihren Lösungen massenhaft reducirt, so ist durch vorstehend mitgetheilte Versuche die Existenz eines Trinatriumphosphits Na_3PO_3 d. h.

wohl als bewiesen anzusehen.