Untersuchungen über die Struktur der Pyrophosphorsäure.

VON D. BALAREFF.

Zur Erklärung der Eigenschaften der Pyrophosphorsäure sind bis jetzt zwei Strukturformeln vorgeschlagen worden.

Theoretisch sind aber noch zwei Strukturformeln möglich.

Die neuesten Untersuchungen von G. A. ABBOTT und W. C. BRAY über die Ionisationskonstanten der Pyrophosphorsäure veranlaßten die genannten Autoren, sich für die symmetrische Struktur der Pyrosäure auszusprechen.

Den stärksten Beweis für die symmetrische Formel hat man aber bis jetzt in dem Verhalten von $\text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$ gegen PBr_5 gefunden.⁴

Diese Reaktion läßt sich nämlich nur unter Annahme einer symmetrischen Formel erklären

und so hat bis heute diese einzige Reaktion zur Annahme der symmetrischen Formel geführt.

Sämtliche Eigenschaften der Pyrosäure sprechen aber für eine unsymmetrische Struktur, und dieser Umstand veranlaßte mich die obige Reaktion einer kritischen Untersuchung zu unterwerfen.

Die Resultate dieser Untersuchung ergaben, daß die genannte

¹ H. WICHELHAUS, *Suppl.* 6, 257.

² H. GIRAN, *Compt. rend.* 134, 1499.

³ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 31, 763; *Chem. Centrbl.* 1909 II, 895.

⁴ A. GEUTHER u. A. MICHAELIS, *Ber.* 4, 766.

Reaktion an Beweiskraft stark einbüßt. Weitere Untersuchungen über die Pyrophosphorsäure führten zur Entdeckung von neuen und eigentümlichen Eigenschaften im Verhalten dieser Säure (sowie deren Derivate).

Sowohl diese neuen Eigenschaften als auch die bisher bekannten lassen sich am besten durch die Annahme einer unsymmetrischen Formel erklären.

Die Formel I setzt dreiwertigen Phosphor voraus, während er zweifellos fünfwertig ist. Deshalb wird sie ohne weiteres als unmöglich erklärt.

Außerhalb meiner Untersuchungen lasse ich auch die Formeln, welche G. ODDO¹ und auch A. WERNER² für die Pyrosäure vorgeschlagen haben.

Im folgenden werde ich versuchen, Beweise für eine unsymmetrische Formel der Pyrosäure zu geben.

Die bis jetzt als die richtig geltenden symmetrischen Formeln II und IV können gewissermaßen als identische angesehen werden.

I. Bildung der Pyrophosphorsäure aus Orthosäure durch Erhitzen.

Die Orthophosphorsäure geht beim Erhitzen leicht in Pyro- und dann in Metaphosphorsäure über.³ Dieses Verhalten der Orthosäure läßt sich leicht erklären unter Annahme eines Doppelmoleküls für diese Säure. In der Tat, es ist plausibler, anzunehmen, daß der Austritt von 1 Mol. Wasser viel leichter aus einem doppelten Orthophosphorsäuremolekül stattfand, als zu denken, daß zwei getrennte Moleküle Orthosäure sich daran beteiligen.⁴

¹ Chem. Centrbl. 1907 I, 623.

² Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorg. Chemie.

³ D. BALAREFF, Z. anorg. Chem. 67, 234—241.

⁴ Für eine Bildung der Pyrosäure aus Meta und Ortho:

haben wir bis jetzt fast keine Tatsache.

Für die letztere Annahme sprechen folgende Tatsachen:

a) Die Molekulargewichtsbestimmungen der Orthosäure in Eisessig.¹

b) Die erwähnten Untersuchungen über die Entwässerung der Orthosäure bei verschiedenen Wasserdampfspannungen. Diese zeigen auch, daß bei einer bedeutenden Temperatursteigerung eine Dissoziation zu einfacheren Molekülen stattfindet.

c) Die Orthosäure bildet ein Hydrat von der Formel

d) Die Orthosäure bildet Salze von der Formel $\text{M}^n\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ³ und $\text{M}^{III}\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8$.⁴

Unter anderen hat sich auch H. BASSET⁵ mit der Frage über die Doppelmoleküle der Orthosäure befaßt. Indem er die Eigenschaften der verschiedenen Ca-Phosphate untersuchte und dabei nur die drei gewöhnlichen Phosphate erhielt, kam er zu dem Ergebnis, daß die Orthosäure nur in einfachen Molekülen existiert, doch ist seine Methode nicht ganz einwandfrei, denn auch die Pyrophosphorsäure, welche doch 4H-Atome besitzt, liefert nur zwei Salzreihen.

Aus vielen Tatsachen des Verhaltens der Orthosäure und ihrer Derivate kann man aber schließen, daß diese Säure in wässriger Lösung in Form von einfachen Molekülen existiert. Von Bedeutung in diesem Fall ist die Überführung des Na_2HPO_4 in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Wie bekannt, geht das erstere Salz beim Erhitzen in das letztere über. Wäre das Molekül des Na_2HPO_4 doppelt, so hätte man erwarten können, daß ihre Umwandlung in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ auch möglich ist ohne Schmelzen des ersten Salzes. Nimmt man aber das Molekül des Na_2HPO_4 als einfach an, so ist die Umwandlung ohne vorheriges Schmelzen nicht möglich, denn für die Reaktion ist sowohl notwendig, daß 2 Na_2HPO_4 -Mol. sich treffen um 1 H_2O -Mol. abzugeben, als auch um eine Wanderung des einen Na-Atomes zu ermöglichen.

¹ H. GIRAN, *Compt. rend.* **146**, 1393—1396.

² A. SMITH und A. W. C. MENZIES, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **21** (1909), 1183—1191.

³ H. GIRAN, *Ann. chem. phys.* [8] **14**, 565—574.

⁴ FILHOL u. SENDERENS, *Compt. rend.* **93**, 388; **94**, 649.

⁵ H. BASSET, *Z. anorg. Chem.* **59**, 1—55.

Nun habe ich gefunden, daß die Umwandlung des Na_2HPO_4 in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ nicht bei Glühhitze (wie in der Literatur angegeben ist)¹, sondern bei $250^\circ \pm 2^\circ$ stattfindet. Es war zu entscheiden, ob diese Temperatur den Schmelzpunkt für das Na_2HPO_4 darstellt oder den Umwandlungspunkt in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Wäre das letztere der Fall, so sollte eine Änderung der Wasserdampfspannung über dem zu entwässernden Na_2HPO_4 eine Verschiebung der Reaktionstemperatur hervorrufen; denn der Wasserdampf ist die gasförmige Phase in dem System

Die Versuche zeigten aber das Gegenteil davon. Sowohl bei trockener Atmosphäre (Luft getrocknet über P_2O_5), als auch in feuchter (Wasser von $+95^\circ$) findet die Umwandlung des Na_2HPO_4 in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ immer bei $250^\circ \pm 2^\circ$ statt. 250° ist also nicht die Temperatur der Entwässerung des Na_2HPO_4 , sondern ihr Schmelzpunkt. Man muß aber gleichzeitig annehmen, daß bei dieser Temperatur die Wasserdampfspannung des Salzes die Spannung des Wasserdampfes bei 85° übertrifft.

II. Hydratisierung der Pyrophosphorsäure in wässriger Lösung.

Wie bekannt, hydratisiert sich die Pyrophosphorsäure in wässriger Lösung zu Orthosäure. Diese Eigenschaft läßt sich ebenso gut durch die symmetrische als auch durch die unsymmetrische Formel erklären. Im ersten Fall kann man annehmen, daß der Grund für die Hydratisierung in der Unbeständigkeit der Bindung zwischen den beiden P-Atomen und den O-Atomen liegt. Im zweiten Fall kann man sich denken, daß der Grund eben in der unsymmetrischen Struktur der Pyrosäure liegt.

III. Bildung von komplexen Salzen.

Wie einige Metaphosphorsäuren so zeigt auch die Pyrosäure eine Neigung zur Bildung von komplexen Salzen.² Diese Neigung kann mit der Hydratisierungsfähigkeit der Säure in Parallele gebracht werden und findet ihre Erklärung in dem Bestreben der Pyrosäure die unsymmetrische Struktur umzulagern.

IV. Ionisationskonstanten der H-Ionen der Pyro- und Orthosäuren.

Nach G. A. ABOTT und W. C. BRAY³ haben die vier H-Ionen der Pyrosäure und Orthosäure folgende Ionisationskonstanten für 18° :

¹ O. DAMMER, Handbuch d. anorg. Chemie, II. Bd. 2. Teil, S. 180.

² ABEGBS Handbuch der Anorgan. Chemie III 3, S. 447.

³ G. A. ABOTT u. W. C. BRAY, *Chem. Centrlbl.* 1909 II, 894.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die beiden ersten H-Ionen sich mit fast gleicher Stärke dissoziieren und ihre Konstante besitzt fast den gleichen Wert wie die Ionisationskonstante des ersten H-Ions der Orthophosphorsäure. Die Konstanten der letzten zwei H-Ionen der Pyrosäure sind gleichfalls untereinander sehr nahe, unterscheiden sich aber von den Konstanten der ersten zwei H-Ionen sehr stark.

Diese Eigentümlichkeit, die bei anderen sich normal dissoziierenden Säuren (vgl. die Konstanten für die Orthophosphorsäure) nicht vorkommt, findet in der symmetrischen Formel keine befriedigende Erklärung. Nach der unsymmetrischen Formel kann dies Verhalten leicht erklärt werden, immerhin aber unter einer Annahme, die ihre Rechtfertigung auch in anderer Eigentümlichkeit dieser Säure findet. Man muß nämlich annehmen, daß zwischen den beiden O-Atomen der letzten zwei OH-Gruppen sich Nebenvalenzen betätigen, welche Nebenvalenzen den genannten O-Atomen gewissermaßen basische Eigenschaften verleihen und dadurch die Stärke der Pyrosäure im allgemeinen schwächen. In solchem Fall (vgl. Formel VI) ist es ganz natürlich, daß die letzten zwei H-Ionen sich von den ersten zwei in ihren Ionisationskonstanten stark unterscheiden. Das zweite H-Ion sitzt an einem P-Atom, das nur mit O-Atomen gebunden ist, und es ist sehr plausibel, zu denken, daß es mit großer Stärke dissoziiert wird.

GIRAN ist auf Grund thermochemischer Untersuchungen zu ganz eigenartigen Resultaten gekommen, welche weder mit den Untersuchungen von ABOIT noch mit dem Verhalten der Pyrosäure gegen Indikatoren in Einklang zu bringen sind.

V. Bildung von zwei Reihen von Salzen.

Die Pyrosäure bildet, trotzdem sie 4H-Ionen liefert, nur zwei Reihen von Salzen. Dieses Verhalten läßt sich wie bei IV befriedigend erklären. Man hat allerdings beim Konzentrieren einer Lösung von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ gefunden, daß ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ ¹ isoliert werden kann. Doch die Bildungsweise und die neutrale Reaktion dieses Salzes lassen ver-

¹ SALZER, *Chem. Centrbl.* 1894 II, 726.

muten, daß hier ein komplexes Salz vorliegt; denn ein normales Salz der Pyrosäure von der Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ sollte alkalische Reaktion zeigen.

VI.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Pyrophosphorsäure in Metasäure (und auch Ortho- in Pyrosäure) übergeht, ist frappant. Die Orthosäure verhält sich dabei als ein Hydrat der Pyrosäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und diese letzte als ein Hydrat der Metasäure $2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dieses Verhalten läßt sich mit der unsymmetrischen Formel VI der Pyrosäure leicht in Einklang bringen. In dieser Formel nehme ich an (Kapitel IV), daß die zwei letzten OH-Gruppen einen gewissermaßen basischen Charakter besitzen. In solchem Fall nimmt die Entwässerung der Pyrosäure den Charakter einer inneren Neutralisation an, wodurch nämlich auch die leichte Anhydratisierung zu erklären ist:

Hat man die Existenz dieser besonderen OH-Gruppen bei der Pyrosäure angenommen, so kann man mit derselben Sicherheit sie auch bei der reinen Orthosäure, die ja ein Doppelmolekül besitzt, annehmen. Dann ist ihre leichte Anhydratisierung auf dieselbe Weise zu erklären wie bei der Pyrosäure.

Zugunsten der obigen Auffassung sprechen die folgenden Tatsachen.

a) Bei einer früheren Untersuchung über die Bildung von Pyrosäure aus Orthosäure bei verschiedenen Wasserdampfspannungen fand ich, daß aus einer Orthosäurelösung direkt Pyrosäure entsteht. Ein Temperaturintervall, in welcher die Orthosäure als solche be-

steht, existiert nicht. Die Orthosäure verhält sich, als wäre sie eine Lösung der Pyrosäure, die für jede Temperatur eine bestimmte Dampfspannung besitzt.¹

b) Bei der Elektrolyse geschmolzener Orthosäure entsteht H, O und Pyrosäure. Diese letzte geht bei weiterer Elektrolyse in Metasäure über², also verhält sich H_3PO_4 wie eine Lösung der $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ in Wasser und die letztere wie eine Lösung der Metasäure.

c) Sowohl die Ortho- als auch die Pyrosäure werden von den gewöhnlich chlorierend wirkenden PCl_5 , PCl_3 oder POCl_3 , nicht chloriert sondern entwässert.

d) Auch das Thionylchlorid wirkt auf die Ortho- und Pyrosäuren entwässernd.

VII.

Die Strukturformel der Pyrosäure muß außerdem auch das Verhalten ihrer Derivate erklären. Von diesen sind bis jetzt folgende untersucht worden: $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

A. $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$.

Die Verbindung $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ besitzt die Zusammensetzung eines Chlorids der Pyrophosphorsäure, und als solches wird sie von sämtlichen Autoren angesehen. Nach den bisherigen Untersuchungen zeigt diese Verbindung Eigenschaften, die einem Pyrophosphorsäurechlorid nicht eigen sein können; so kann diese Verbindung aus der Pyrosäure und PCl_3 , PCl_5 und POCl_3 erhalten werden. Statt nach den Gleichungen:

¹ D. BALAREFF, *Z. anorg. Chem.* **67**, 270.

² Dr. JANEČEK, *Ber. der Südslaw. ak.* **83** (1887), 187—200.

³ A. GEUTHER, *Journ. prakt. Chem.* **8**, 359.

verläuft die Reaktion nach den Gleichungen (4), (6), (7) und:

Außerdem soll das vermutliche Pyrochlorid gegen Wasser ein ganz besonderes Verhalten zeigen, indem es statt Pyrosäure Orthosäure bildet.¹

Angesichts dieses Verhaltens war es erforderlich, die Frage zu entscheiden: Ist diese Verbindung wirklich ein Chlorid der Pyrosäure oder nicht?

Die Verbindung $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ reagiert mit Wasser äußerst heftig. Die Reaktionsmasse erhitzt sich stark und als nachweisbare Produkte entsteht neben Salzsäure nur Orthophosphorsäure. Diese Bildung der Orthosäure kann durch die Heftigkeit der Reaktion erklärt werden, indem man annimmt, daß die zuerst gebildete Pyrosäure unter dem Einfluß der hohen Temperatur und gleichzeitig gebildeter Salzsäure sich sofort in Orthosäure umwandelt. Außerdem kann man annehmen, daß die Verbindung P_2BCl_4 mit viel Wasser direkt Orthosäure liefert.

Man konnte also erwarten, bei einer milder verlaufenden Reaktion in Gegenwart von wenig Wasser die vermutete Pyrosäure fassen zu können. In der Tat, leitet man mehrere Tage einen feuchten Luftstrom (gesättigt $t = 15^\circ$) durch die Verbindung $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ (erhalten nach A. GEUTHER und A. MICHAELIS)¹, so kann man nach dem Auflösen der Reaktionsmasse in Wasser, neben Ortho- auch Pyrophosphorsäure nachweisen.

Auch wenn man $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ in CS_2 auflöst und über diese Lösung Wasser schichtet, so daß die Reaktion zwischen $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ und H_2O infolge der Diffusion sehr langsam vor sich geht, findet man nach 10—12 Stunden viel $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ neben wenig H_3PO_4 .

Also bildet $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ auch bei langsamem Zusammenmischen mit Wasser $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Man konnte erwarten, daß beim Erhitzen von POCl_3 und $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ im zugeschmolzenen Rohr sich eine so große Menge HCl bilden wird, daß die Reaktion ihre Grenze erreicht und weiter nach der Gleichung (11) verlaufen wird. Ein Versuch zeigte aber, daß der Rohrinhalt, nach dem Auswaschen mit CS_2 , bei der Destillation bei einer Temperatur unter 120° überging.

Man konnte sich denken, daß die Reaktion zwischen $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

¹ A. GEUTHER und A. MICHAELIS, *Ber.* 4, 766.

und POCl_3 , wenn sie ohne Erhitzen, d. h. bei gewöhnlicher Temperatur vollzogen wird, nicht nach der Gleichung (5) sondern nach der Gleichung (11) verlaufen wird. Die in dieser Richtung angestellten Versuche zeigten folgendes: POCl_3 und $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ wurden im Rohr zugeschmolzen und bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Nach einem Monat wurde das Rohr geöffnet und der Inhalt mit CS_2 extrahiert. Der CS_2 -Extrakt hinterließ aber beim Verdampfen keinen Rückstand von $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$.

Bei einem anderen Versuche wurde das Rohr nach 23 Monaten geöffnet, zersprang aber leider wegen des großen HCl -Druckes, der sich gebildet hatte. Der Inhalt konnte nicht untersucht werden. Das massenhafte Auftreten der HCl und das Aussehen der Reaktionsmasse (halbfest und unbeweglich wohl wegen der gebildeten HPO_3) deuten aber darauf hin, daß die Reaktion auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber mit äußerst geringer Geschwindigkeit vor sich geht. Aus diesem Grunde kann sie zu einer Darstellungsmethode nicht ausgebildet werden.

Darstellung von $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$.

Die Darstellung der $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ beruht auf Einwirkung von NO_2 und PCl_3 bei niedriger Temperatur. Beim Destillieren der Reaktionsmasse geht als letztes Produkt $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ über. Im Destillationskolben bleibt nur P_2O_5 zurück. Das erhaltene $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ kann aber durch wiederholte Destillation nicht gereinigt werden. Um die Methode zu verbessern, wollte ich die Reaktionsmasse zuerst längere Zeit bei $115\text{--}120^\circ$ erhitzen, um das POCl_3 möglichst vollkommen zu entfernen. Aus dem Rückstand hoffte ich das $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ durch Extraktion mit CS_2 zu entziehen. Der Versuch zeigte aber, daß beim Erhitzen auf 120° POCl_3 ununterbrochen übergeht, bis die Masse vom P_2O_5 halbfest geworden ist. Erhitzt man kürzere Zeit, so löst sich die Masse in CS_2 vollständig auf. Dieses Verhalten zeigt, daß $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ trotz des hohen Siedepunktes ($210\text{--}220^\circ$) auch bei 120° sich langsam zersetzt. Die nach dem Erhitzen auf dieser Temperatur zurückbleibende Masse ist kein Gemisch, sondern eine Verbindung von $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ mit P_2O_5 , die sich durch CS_2 in ihre Bestandteile nicht zersetzen läßt.

Nach monatelangem Stehen der CS_2 -Lösung scheidet sich eine durchsichtige sirupöse Masse aus, was auf eine Zersetzung der fraglichen Verbindung zurückzuführen ist. Bei der weiteren Untersuchung dieser Substanz ergaben sich einige Schwierigkeiten, weshalb diese einstweilen verschoben wurde.

Verhalten des $P_2O_3Cl_4$.

1. Bei der Destillation des $P_2O_3Cl_4$ unter 10 mm Druck zer-
setzt es sich nach der Gleichung:

Unter gewöhnlichem Druck destilliert, zersetzt es sich dagegen
nach der Gleichung:

Diese beiden Zersetzungen lassen sich durch die unsymmetrische
Formel gut erklären:

Die Zersetzung 14 ist kein einfacher Prozeß. Zuerst spaltet sich
das $P_2O_3Cl_4$ nach Gleichung (13); das entstandene PO_2Cl erleidet
dann eine weitere Veränderung unter Bildung von P_2O_5 und $POCl_3$.

Diese Zersetzungen lassen sich nach der symmetrischen Formel
nur durch die Annahme einer Wanderung eines Cl-Atoms erklären:

2. Das Verhalten des $P_2O_3Cl_4$ gegen PCl_5 ² läßt sich sowohl
durch die symmetrische als auch durch die unsymmetrische Formel
gleichgut erklären:

¹ A. BESSON, *Compt. rend.* 124, 765.

² A. GEUTHER und A. MICHAELIS, *Ber.* 4, 766.

3. Verhalten des $P_2O_3Cl_4$ gegen PBr_5 . Vermischt man molekulare Mengen von $P_2O_3Cl_4$ und PBr_5 , so tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine bemerkbare Reaktion ein, nur wird die Masse bromfarben. Erhitzt man die Masse auf $40-50^\circ$, so schmilzt sie vollständig. Beim Erkalten kristallisiert sie wieder, aber es bleibt ein kleiner Teil der Reaktionsmasse flüssig. Erhitzt man die Reaktionsmasse mit freier Flamme, so beginnt die Destillation bereits unter 100° . Das Thermometer steigt gleichmäßig bis 195° .

Bei einem zweiten Versuche nahm ich 10 g $P_2O_3Cl_4$ und 17.1 g PBr_5 und destillierte aus einem Ölbad.

Bis Temp.	
115°	ging 3—4 Tropfen Br-farbige Flüssigkeit,
140°	die Masse siedet. Im Kühler wenig Kristalle, die nachher verschwanden,
155°	ging im ganzen 6.6 g Flüssigkeit über,
165°	ging im ganzen 8.9 g Flüssigkeit über,
189°	ging im ganzen 20.2 g Flüssigkeit über.

Aus dem letzten Destillat scheiden sich gelbe Kristalle ab, die sich mit der Zeit entfärben.

Wenn die Reaktion wirklich nach der Gleichung (1):

vor sich geht, so sollten bereits bei 140° 15.4 g $POCl_2Br$ übergegangen sein. Der Versuch zeigt dagegen, daß die Temperatur bei der Destillation gleichmäßig steigt, und daß bei 155° nur 6.6 g übergehen.

Ob die Reaktion nach der unsymmetrischen Formel vor sich geht, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden.

PBr_5 löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in $POCl_3$ auf. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert ein Teil wieder aus. Bei der Destillation des Gemisches erhält man kein $POCl_3$.

Das Nichtauftreten des POCl_3 unter den Destillationsprodukten kann durch die Gleichung erklärt werden:

Die dickflüssige Masse, die sich bei 130° bildet, ist wahrscheinlich PO_2Cl .

Alle diese Verhalten lassen sich ebensogut auch durch die symmetrische Formel erklären.

C. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Einige Vorversuche zeigten, daß beim Erhitzen von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und PCl_5 im Rohr eine Reaktion stattfindet. Es entstehen POCl_3 , NaCl löslicher NaPO_3 und eine unlösliche (richtiger schwerlösliche) Substanz, vielleicht unlösliches NaPO_3 .

Zuerst untersuchte ich aber das Verhalten des Na_3PO_4 gegen PCl_5 .

I. $\text{NaPO}_4^1 + 2\text{PCl}_5$ im zugeschmolzenen Rohr. Die Luft war durch Cl verdrängt. Erhitzt 8—9 Stunden bis $260\text{--}270^\circ$ wurde der Na_3PO_4 von dem PCl_5 nicht angegriffen. Die wässrige Lösung des von PCl_5 befreiten Produktes koaguliert Eiweiß nicht.

II. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{PCl}_5$. Erhitzt im zugeschmolzenen Rohr bei 220° 6—7 Stunden. Sämtliches PCl_5 war in POCl_3 verwandelt. Ein Teil des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ war unverändert geblieben. Ein anderer Teil gab lösliches NaPO_3 . Wäre die Strukturformel des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ symmetrisch, und wenn PCl_5 mit dem symmetrischen Sauerstoffatom reagieren würde, so sollte die Reaktion mit 1 Mol. PCl_5 vollendet werden:

III. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{PCl}_5$. Bei denselben Bedingungen behandelt, liefern unverändertes $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, löslich und unlösliches NaPO_3 , POCl_3 und keine Spur von P_2O_5 .

¹ Na_3PO_4 läßt sich sehr schwierig von seinem Kristallwasser befreien. Nach dreistündigem Glühen unter öfterem Zerreiben konnte es nicht vollständig vom Wasser befreit werden.

Wäre die Formel des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ symmetrisch, und wenn nun das PCl_5 nicht mit dem mittleren symmetrischen O-Atom reagiert, sondern mit den anderen zwei, so müßte in solchem Falle P_2O_5 entstehen, wofür 2 Mol. PCl_5 erforderlich wären:

IV. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 3\text{PCl}_5$. Die Reaktion ist vollständig, wobei kein unverändertes $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ konstatiert werden konnte, P_2O_5 entsteht ebenfalls nicht. Diese Tatsache wird nur durch die unsymmetrische Formel erklärt:

oder:

und in der Tat geben 4.03 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ mit 9.5 g PCl_5 9.2 g POCl_3 , während die Theorie 9.3 g POCl_3 forderte.

Die Reaktion geht nicht nach der Gleichung:

denn dies PO_2Cl würde beim Erhitzen sich nach der Gleichung:

zersetzen und P_2O_5 liefern, während P_2O_5 in den Reaktionsprodukten nicht vorkommt.

V. $3\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 7\text{PCl}_5$. Die Reaktion verläuft nicht nach Gleichung:

da das $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ zum Teil unverändert bleibt.

D. $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Erhitzt man $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über 130° , so wird es gelb. Bei höherer Temperatur nimmt es eine dunklere Färbung an. Diese Änderung der Farbe kann vielleicht durch eine Anlagerung hervorgerufen sein, oder durch eine Spaltung des Salzes:

Das geschmolzene $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ist dunkelbraun. Nach STROMEYER¹ wird das geschmolzene $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ beim Erkalten wieder weiß. Das ist aber dann der Fall, wenn die Abkühlung sehr langsam ist. Bei

¹ Schw. 58, 126.

raschem Erkalten erhält die Masse zitronengelbe Farbe, während bei plötzlicher Abkühlung (durch Eingießen der geschmolzenen Masse in kaltes Wasser) die erstarrte Schmelze ihre dunkelbraune Färbung behält.

Die Resultate der Vorversuche sind folgende:

Ich erhitzte ungeschmolzenes $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ bis zum Gelbwerden.

a) Das Salz löst sich in HNO_3 . Die Lösung koaguliert Eiweiß nicht und mit CH_3COONa liefert sie wieder die weiße Färbung.

b) Wird die Masse zuerst mit Wasser ausgezogen, so enthält der Auszug Spuren von Ag.

Die zurückgebliebene Masse, in HNO_3 gelöst, trübt eine klare Eiweißlösung.

c) Nimmt man statt Wasser eine verdünnte NaOH-Lösung, so hat man dieselben Erscheinungen.

Das weiße $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ gibt die obige Reaktion nicht. Dies Verhalten zeigt, daß $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ beim Erhitzen tatsächlich AgPO_3 liefert, daß aber beim Lösen in HNO_3 eine Vereinigung zu $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ wieder stattfindet. Zieht man aber zuerst die Masse mit Wasser oder Natronlauge aus, so findet wegen der verschiedenen Löslichkeit der entstandenen Phosphate eine Trennung statt. Die feste Masse wird reicher an Metaphosphat und gibt deshalb beim Lösen in HNO_3 die Reaktion der Metasäure.

Offen bleibt aber die Frage, ob bei diesem Zerfall sich Ag_3PO_4 bildet, und wenn das der Fall ist, ob dieses Salz als solches oder gespalten bzw. molekular angelagert entsteht. Zugunsten dieser Ansicht spricht die dunklere Farbe des veränderten Salzes, sowie die Tatsache, daß die Essigsäure die dunklere Farbe dieses Salzes nicht wieder in Zitronengelb verwandelt (damit ist das Vorhandensein von eventuell entstehendem Ag_2O ausgeschlossen).

Löst man das dunkelgelbe $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ in HNO_3 , so bleibt unlösliches Silber zurück. Im Gegensatz hierzu löst sich das weiße geschmolzene und ungeschmolzene $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ vollständig in dieser Säure. Dies Verhalten spricht auch für eine verschiedene Molekularanlagerung bei dem weißen und dunkeln $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

E. $\text{NaAg}_3\text{P}_2\text{O}_7$.¹

Kristallpulver. Schmilzt zu brauner, zitronengelber und kristallinisch erstarrender Flüssigkeit unter Zerfall in Ag_3PO_4 und NaPO_3 .

¹ STANGE, Z. anorg. Chem. 12, 445.

Dieser Zerfall läßt sich ebenfalls durch die unsymmetrische Formel erklären:

Zum Beweise dieser Spaltung führt STANGE nur die gelbe Färbung des geschmolzenen Salzes an.

Die in der vorliegenden Arbeit behandelten Fragen sollen weiter studiert werden.

Routschuk (Bulgarien), Chemisches Laboratorium des Stadtgymnasiums.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juni 1914.