v. Sicherer's ohne weitere Bemerkung mitgetheilt hat, und ihr Werth, wie aus obigen Beobachtungen hervorgeht, ein nur beschränkter ist.

Ueber methylphosphorige Säure ;

von Dr. *Hugo Schiff*.

In einer früheren Abhandlung über die durch Einwirkung des Phosphorsuperchlorids und des Phosphorylchlorids auf Methylalkohol entstehenden Verbindungen, habe ich bereits die Angabe gemacht, dafs auch bei der Reaction des der phosphorigen Säure $\text{P} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{P} \\ \text{H}_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_6$ entsprechenden Chlorids $\text{P} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{P} \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix} \right\}$, des Phosphorchlorürs auf Holzgeist eine Aethersäure entstehe, und ich bin nun heute im Stande, Näheres über diese Säure mittheilen zu können.

Läfst man Phosphorchlorür tropfenweise in Holzgeist fallen, so erfolgt eine sehr starke Reaction, die Flüssigkeit erhitzt sich und nimmt allmählig eine heller oder dunkler rothe Farbe an. Diese rothe Farbe, welche ich auch bei Darstellung der Methylphosphorsäuren zu bemerken Gelegenheit hatte, scheint von den dem Holzgeist beigemengten Kohlenwasserstoffen herzurühren, denn man kann sie fast vollständig vermeiden, wenn man gereinigten Holzgeist anwendet. — Man setzt das Eintragen des Phosphorchlorürs so lange fort, als noch eine Einwirkung zu bemerken ist, und läfst sodann die Flüssigkeit zur Verjagung der Salzsäure und des überschüssigen Holzgeists mehrere Stunden in gelinder Wärme stehen. Schliesslich erhält man einen fast farblosen Syrup,

welcher, wie die Analyse der Salze zeigte, (mono)methylphosphorige Säure $P^{\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}}\text{O}_6$ ist.

Die methylphosphorige Säure, deren Entstehung nach der Gleichung

erfolgt, ist ein fadenziehender, sehr saurer Syrup, welcher nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Bei dem Versuche einer Concentration zersetzt er sich in Holzgeist und phosphorige Säure. Er ist leicht mit Wasser und Weingeist, schwierig aber mit Aether mischbar.

Die methylphosphorigsauren Salze stellte ich aus den entsprechenden kohlensauren Salzen dar, welche durch die freie Säure mit Leichtigkeit zersetzt werden. Sie dürfen nur in gelinder Wärme abgedampft werden, da sie sich sonst in Methylalkohol und sich abscheidendes phosphorigsaures Salz zersetzen; eine gleiche Zersetzung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man eine wässerige Lösung einige Zeit stehen läßt. Beim Erhitzen der Salze erhält man Phosphorwasserstoff und brennbare Kohlenwasserstoffe, der Rückstand besteht aus Phosphorsäuresalz nebst etwas amorphem Phosphor. In bestimmten Formen konnte ich die Salze nicht erhalten; die Lösungen lassen beim Abdunsten amorphe Massen zurück, welche beim Ritzen mit einer scharfen Kante krystallinisches Gefüge annehmen. Die Salze sind hygroskopisch, lösen sich leicht in Wasser, weniger in Weingeist und gar nicht in Aether.

In Betreff der beim Eindampfen dieser und anderer leicht zersetzbarer Aethersäure-Salze oft statthabenden Zersetzung glaube ich bemerkt zu haben, daß dieselbe verhältnißmäßig rascher fortschreitet, sobald die Lösung einmal eine schwach

sauere Reaction angenommen hat. Es zeigt sich daher sehr zweckmäfsig, die Lösung unter Zusatz eines Ueberschusses des entsprechenden Carbonats einzudunsten, und so verhütete ich öfter die Zersetzung der Baryum- und Calciumsalze, indem ich ersteren ein Stück Witherit, letzteren ein Stück Marmor zusetzte. Bleibt die Lösung klar, so braucht man, sobald sie auf ein kleines Volum eingeeengt ist, diese Stücke nur herauszunehmen und man hat nicht nöthig zu filtriren.

Zur Analyse der Salze wurde zuerst die Metallbase ausgefällt. Das Filtrat wurde abgedampft und der Rückstand zur Zerstörung der Aethersäure und zur Oxydation der phosphorigen Säure mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali behandelt. Die Zersetzung der Aethersäure geht mit der grössten Leichtigkeit und schon in verdünnter Flüssigkeit von statten; zur Ueberführung der phosphorigen Säure in gewöhnliche Phosphorsäure mußte ich jedoch den Rückstand mit starker Salpetersäure und unter zeitweiligem Zusatz von etwas chlorsaurem Kali mehrere Stunden erwärmen. Analysen, bei welchen keine so energische Oxydation vorgenommen wurde, gaben bedeutend zu wenig Phosphorsäure.

Bei der Analyse des *Calciumsalzes* wurden folgende Zahlen erhalten :

- I. 1,202 Grm. gaben 0,452 kohlensauen Kalk = 0,181 Calcium.
- II. 1,058 Grm. gaben 0,395 kohlensauen Kalk = 0,158 Calcium und 0,876 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,247 Phosphor.
- III. 0,616 Grm. bei 100° verloren bei 160° erhitzt 0,085 Grm. Wasser.

Hieraus ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung :

			I.	II.	III.
P	31,4	23,5	—	23,35	—
C_2H_5 , H	16,0	12,0	—	—	—
Ca	20,0	15,0	15,06	14,93	—
6 O	48,0	36,0	—	—	—
2 aq.	18,0	13,5	—	—	13,8
	<u>133,4</u>	<u>100,0.</u>			

Das *Baryumsalz* ist wasserfrei. In Wasser und Wein-geist ist es weniger löslich, als das Calciumsalz.

1,365 Grm. gaben 0,967 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,569 Baryum und 0,926 Grm. Magnesiumsalz = 0,261 Phosphor.

Diese Zahlen entsprechen folgendem Procentgehalte :

	berechnet		gefunden
P	31,4	19,1	19,12
C_2H_5 , H	16,0	9,8	—
Ba	68,6	41,8	41,7
6 O	48,0	29,3	—
	<u>164,0</u>	<u>100,0.</u>	

Bei dem Baryumsalz versuchte ich durch Versetzung einer concentrirten Lösung desselben mit concentrirtem Barytwasser ein Salz zu erhalten, worin beide Wasserstoffäquivalente durch Baryum vertreten wären; es ist mir dieß jedoch nicht gelungen. Nach 24 Stunden hatte sich eine ziemliche Menge Baryt abgeschieden und das Filtrat hinterließ das gewöhnliche Salz.

Das *Bleisalz* ist zuerst leicht zersetzbar; es wurde bei sehr gelinder Temperatur abgedunstet, konnte jedoch ohne theilweise Zersetzung nicht weiter entwässert werden. Die zurückbleibende Masse schmilzt schon zwischen 55 und 60°; zwischen 60 und 70° gab sie Wasser und brennbare Kohlenwasserstoffe aus; über 80° geht die Zersetzung unter Aufblähen sehr rasch vorwärts, ein Entweichen von Phosphor-

wasserstoff ist indessen selbst bei 110° nicht zu bemerken; es tritt erst in viel höherer Temperatur auf. Wegen des wechselnden Gehalts an Wasser mußte ich mich damit begnügen, das Verhältniß zwischen Phosphor und Blei zu bestimmen. Auf 0,466 Grm. Bleioxyd, entsprechend 0,432 Grm. Blei erhielt ich 0,459 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, 0,129 Grm. Phosphor enthaltend. Das Verhältniß der Äquivalentgewichte von Blei = 104 zu Phosphor = 31,4 würde auf 0,432 Blei 0,1304 Phosphor verlangen. Ich bemerke, daß die angewendete Menge Substanz 1,180 Grm. betrug.

Eine Lösung des Kalksalzes giebt mit Quecksilbernitrat eine weißse Fällung. Die Chloride von Kupfer und Eisen bewirken keine Fällung. Auf Zusatz von Silbernitrat erhält man einen weißen Niederschlag, aus welchem sehr bald Silber reducirt wird.

Zur Kenntniß der Phosphorsäure-Amide; von *Demselben*.

II.

Phosphaminsäure.

In einer früheren Abhandlung (diese Annalen CI, 299), welche die neutralen Amide der Phosphorsäure zum Gegenstand hatte, theilte ich mit, daß Ammoniakgas heftig auf Phosphorsäure-Anhydrid einwirke, und daß dabei ein Amid oder eine Aminsäure entstehe. Wie sich nun aus meinen Untersuchungen ergeben hat, ist die betreffende Verbindung eine der Grundform $\begin{smallmatrix} \text{NH}_4 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \left\{ \text{O}_2 \right.$ entsprechende Aminsäure, in welcher das Radical Phosphoryl PO_2 die Stelle von 3 Aeq.