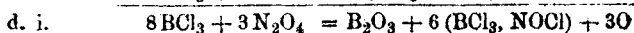
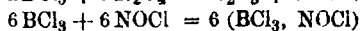
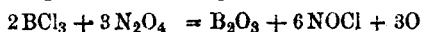


Berechnet:	Gefunden:
B = 6,01	6,7
Cl ₄ = 77,60	77,5
N = 7,65	—
O = 8,74	—
100,00	

Die Trennung der Verbindung in zwei Schichten beim Schmelzen rührt offenbar von einer theilweisen Zersetzung in BCl_3 und in NOCl her. Die obere Schicht, welche ihre gelbe Farbe etwas darin gelöster Verbindung verdankt, besteht offenbar aus Borchlorid, während die untere von geschmolzener Verbindung, der das Nitrosylchlorid beige-mengt ist, gebildet wird.

Da der nach dem Abdestilliren der Verbindung im Cylinder verbleibende weisse Rückstand sich als Borsäure-anhydrid erwies, so ist es wahrscheinlich, dass die Reaction der Hauptsache nach gemäss den Gleichungen:



verlaufen ist.

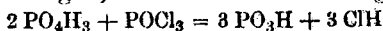
Ueber die Einwirkung der Phosphorchloride auf die Phosphorsäuren;

von

Demselben.

I. Trihydroxyl-Phosphorsäure und Phosphor- oxychlorid.

1. Wird Phosphoroxychlorid und gewöhnliche Phosphorsäure in Mengen, welche der Gleichung:



entsprechen, zusammengebracht, so vermischen sie sich vollständig, ohne dass bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung zu bemerken wäre. Wird im Wasserbade erwärmt, so beginnt dieselbe und setzt sich bis zu Ende

360 Geuther: Ueb. d. Einwirkg. der Phosphorchloride

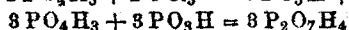
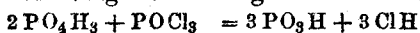
fort unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Der zähe Rückstand in Wasser gelöst fällt Eiweiss und wird durch Phosphorpentachlorid (siehe unten IV) zu Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff, ist also Monhydroxylphosphorsäure.¹⁾

2. Wendet man weniger Oxychlorid an und zwar Mengen, welche der Gleichung:



entsprechen, so verläuft die Reaction ähnlich, aber der dicke Rückstand besteht nicht aus einem Gemenge von Monhydroxyl- und Trihydroxyl-Phosphorsäure, sondern aus Pyrophosphorsäure, denn seine wässrige Lösung fällt Eiweiss nicht und giebt mit Argentinitrat auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak eine weisse Fällung.

Da sich die obige Gleichung aus den 2 Gleichungen:

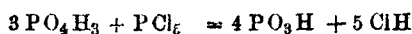


zusammensetzen lässt, und also die Pyrophosphorsäure ihre Entstehung der Einwirkung von Monhydroxylphosphorsäure auf Trihydroxylphosphorsäure verdanken kann, so wurden diese beiden Säuren zu gleichen Mischungsgewichten zusammengebracht und im Wasserbade erwärmt. Nach längerer Einwirkung wird das Gemisch homogen und giebt nun mit Eiweiss keine, mit Silbersalzen aber eine weisse Fällung. Es entsteht also bei der Einwirkung von Monhydroxylphosphorsäure auf Trihydroxylphosphorsäure in der That Pyrophosphorsäure.

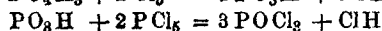
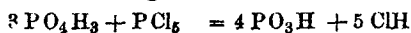
II. Trihydroxyl-Phosphorsäure und Phosphorpentachlorid.

In der Voraussetzung, je nach der Menge des angewandten Chlorids würde die Einwirkung nach folgenden beiden Gleichungen verlaufen:

¹⁾ Dieser und die folgenden Versuche, mit Ausnahme der auf die unterphosphorige Säure bezüglichen, wurden im Winter 1871/72 ausgeführt. Seitdem hat auch Schiff (Ann. Chem. Pharm. 163, 229) die Zersetzung der dreibas. Phosphorsäure durch Phosphoroxychlorid in gleicher Weise beobachtet.



und in der Voraussetzung, es würde, da sich die letztere Gleichung aus den folgenden beiden zusammensetzt:

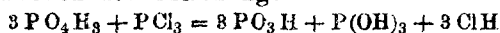


die erstere Gleichung stets zunächst realisiert werden, wurde Phosphorsäure und Phosphorpentachlorid in solchen der ersten Gleichung entsprechenden Mengen zusammengebracht. Es hatte sofort lebhaftere Einwirkung ohne bedeutende Erwärmung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff statt. Als das Phosphorpentachlorid verschwunden war, wurde das gleichförmig flüssige Gemisch auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei traten ganz dieselben Erscheinungen ein, wie bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Trihydroxyl-Phosphorsäure: es begann erneute Chlorwasserstoffentwicklung, bis zuletzt ein Rückstand von Metaphosphorsäure blieb.

Daraus folgt also, dass bei gewöhnlicher Temperatur das Phosphorpentachlorid auf dreibas. Phosphorsäure nicht nach der oben angeführten ersten Weise, sondern stets sofort nach der zweiten Gleichung wirkt, d. h. unter Bildung von Phosphoroxychlorid, auch wenn Trihydroxyl-Phosphorsäure im Ueberschuss vorhanden ist, und dass diese erst in der Wärme durch das gebildete Phosphoroxychlorid weiter in Monhydroxylphosphorsäure nach der oben unter I. 1. angegebenen Art verwandelt wird.

III. Trihydroxyl-Phosphorsäure und Phosphorchlorür.

Es wurden der Gleichung:



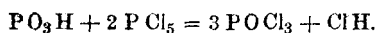
entsprechende Mengen angewandt. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt, das Phosphorchlorür schwimmt unvermischt auf der Phosphorsäure. In der Wärme des Wasserbades beginnt eine gelinde Einwirkung, die sich durch Abscheidung von gelbem Phosphor bemerklich macht. Allmählich vermehrt sich dieser unter

Verschwinden des Phosphorchlorürs. Der verbleibende Rückstand giebt die Reactionen auf Pyrophosphorsäure: Silbersalze werden weiss, aber Eiweiss wird nicht gefällt.

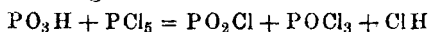
Aus diesem Verhalten geht offenbar hervor, dass die Umsetzung nach der obigen Gleichung vor sich geht, aber es wird einestheils, wie bekannt, allmählich die gebildete phosphorige Säure durch das noch unveränderte Phosphorchlorür in Phosphor, Chlorwasserstoff und gewöhnliche Phosphorsäure zerlegt; andernteils wird die gebildete Monhydroxylphosphorsäure mit unveränderter Trihydroxylphosphorsäure zu Pyrophosphorsäure, wie unter I. 2. angeführt ist.

IV. Monhydroxylphosphorsäure und Phosphor-pentachlorid.

Die beiden Verbindungen wirken bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie nicht aufeinander ein, beim Erwärmen im Wasserbade aber beginnt starke Chlorwasserstoffentwicklung unter Verflüssigung der Masse. Wendet man genügend Chlorid an, so wird allmählich alles flüssig und in Phosphoroxychlorid verwandelt nach der Gleichung:



Als nur halb so viel Chlorid einwirken gelassen wurde, in der Hoffnung, neben gewöhnlichem Oxychlorid das Chlorid der Monhydroxylsäure zu erhalten, nach der Gleichung:



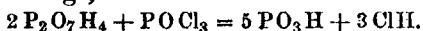
fand doch die Einwirkung nur nach der ersten Gleichung statt, indem die Hälfte der Monhydroxylphosphorsäure unverändert blieb. Dies auffallende Resultat ist nur zu erklären entweder dadurch, dass das Metaphosphorsäurechlorid sich sofort nach seinem Entstehen mit der vorhandenen Säure weiter in Phosphorsäureanhydrid und Chlorwasserstoff nach der Gleichung: $\text{PO}_2\text{Cl} + \text{PO}_3\text{H} = \text{P}_2\text{O}_5 + \text{ClH}$ umsetzt und gewöhnliches Oxychlorid erzeugt, oder aber dadurch, dass das Metaphosphorsäurechlorid vom Phosphorpentachlorid selbst wieder angegriffen und 1 Mgt.

Sauerstoff des Ersteren gegen die 2 Mgte. locker gebundenes Chlor des Letzteren unter Bildung von gewöhnlichem Oxychlorid nach der Gleichung: $\text{PO}_2\text{Cl} + \text{PCl}_5 = 2\text{POCl}_3$ ausgewechselt wird, wie es ähnlich bei der Einwirkung von PCl_5 auf Pyrophosphorsäurechlorid ja geschieht¹⁾.

Monhydroxyl-Phosphorsäure wird von Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür bei der Siedetemperatur der Chloride nicht verändert.

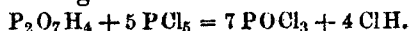
V. Pyrophosphorsäure und Phosphoroxychlorid.

In der Kälte findet zwischen den beiden Verbindungen keine Einwirkung statt, das Oxychlorid überschichtet die Säure, ohne sich damit zu vermischen. In der Wasserbadwärme beginnt die Umsetzung unter schäumender Entwicklung von Salzsäure und unter Trübwerden des Oxychlorids, bedingt durch die Abscheidung von Monhydroxylphosphorsäure, vollendet sich aber kaum, da selbst noch nach sehr langer Einwirkung Oxychlorid übrig ist und erst bei stärkerer Erwärmung von Neuem unter starkem Schäumen der immer zäher werdenden Masse einzuwirken beginnt. Die Gleichung, nach welcher die Umsetzung erfolgt, ist:

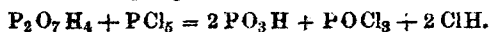


VI. Pyrophosphorsäure und Phosphorpentachlorid.

In der Kälte findet nur geringe Einwirkung statt, im Wasserbade wird sie lebhaft und vollendet sich unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff, wenn genügend Phosphorpentachlorid angewandt wurde, nach der Gleichung:



Wird aber weniger Phosphorpentachlorid angewandt, so bleibt Monhydroxylphosphorsäure übrig, d. h. dann findet der Hergang zunächst nach der Gleichung statt:

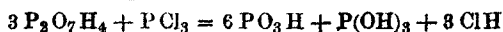


¹⁾ Vergl. Jenaer Zeitschrift 7, 105.

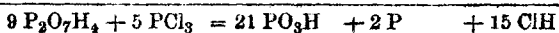
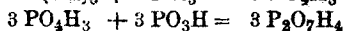
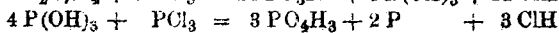
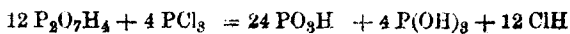
In keinem Falle wird die Bildung des Pyrophosphorsäurechlorids beobachtet, was möglicher Weise daher kommen kann, dass dasselbe, wie bekannt, sich mit Phosphorpentachlorid bei Wasserbadhitze in gewöhnliches Oxychlorid verwandelt.

VII. Pyrophosphorsäure und Phosphorchlorür.

In der Kälte schwimmt das Phosphorchlorür unvermischt auf der Pyrophosphorsäure und ist ohne Einwirkung, auch selbst nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade bemerkt man kaum eine Veränderung, lässt man aber ein kleines Flämmchen direct so wirken, dass das Phosphorchlorür vom umgekehrten Kühler lebhaft zurückfliesst, so tritt die Entwicklung von Chlorwasserstoff auf und man bemerkt bald ein Trübwerden der vorher klar aussehenden Säure, genau so, wie wenn sich Monhydroxylphosphorsäure abscheidet; daneben findet gleichzeitig die Bildung von rothem Phosphor statt, wie bei der Zersetzung von phosphoriger Säure durch Phosphorchlorür. Es setzt sich dies fort und wenn man Mengen nach der Gleichung:

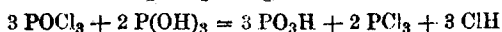


anwendet, so verschwindet das Phosphorchlorür vollständig und nun enthält der zähe rothe Rückstand Monhydroxylphosphorsäure, denn seine filtrirte Lösung fällt Eiweiss. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die eben angeführte Gleichung die wahre Umsetzungsgleichung darstellt, dass aber die entstandene phosphorige Säure weiter durch das Phosphorchlorür unter Phosphorabscheidung wie bekannt verändert wird. Das schliessliche Resultat der Einwirkung ergibt sich als Summe der 3 folgenden Reactionen:

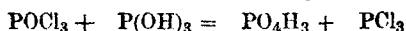


VIII. Phosphorige Säure und Phosphoroxychlorid.

In der Erwartung, dass die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die phosphorige Säure nach der Gleichung:



welche sich aus den beiden Gleichungen:



zusammensetzt, verlaufen würde, wurden die dieser Gleichung entsprechenden Mengen beider Verbindungen auf einander einwirken gelassen. Es findet gleichförmige Mischung unter geringer Erwärmung und Entwicklung von viel Chlorwasserstoff statt. Die Reaction wurde sich im Wasserbade vollenden gelassen und darin so lange erhitzt, als noch Entwicklung von Chlorwasserstoff zu bemerken war. Es hatten sich nun zwei Schichten gebildet, eine dicke zähe untere und eine leicht bewegliche obere. Letztere wurde nach dem Erkalten abgegossen und destillirt; sie erwies sich als reines Phosphorchlorür. Die zähe untere Schicht hatte das Aussehen von Monhydroxylphosphorsäure; sie löste sich in Wasser unter geringer Erwärmung zu einer Flüssigkeit, welche Bariumchlorid und auch nach Zusatz von Natriumacetat Eiweisslösung fällte. Dass sie in der That Monhydroxylphosphorsäure war, wurde durch Zugabe der berechneten Menge von Phosphorsuperechlorid und Erwärmen im Wasserbade nachgewiesen, wobei sie unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung von Phosphorchlorid verschwand.

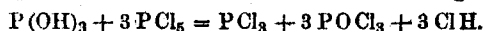
Die Thatsache, dass die phosphorige Säure mit Hilfe von Phosphoroxychlorid so leicht wieder in Phosphorchlorür, aus dem sie gebildet wird, zurückverwandelt werden kann, hat eine wesentliche Bedeutung für die Constitution derselben. Sie zeigt unwiderrufflich, dass Phosphorchlorür und phosphorige Säure durchaus im Verhältniss engster Zusammengehörigkeit stehen, dass eben das Erstere das zur Letzteren gehörige Chlorür ist, oder mit anderen Worten, dass die phosphorige

366 Geuther: Ueb. d. Einwirkg. der Phosphorchloride

Säure so gut wie das Phosphorchlorür trivalenten Phosphor enthält und die Formel der Ersteren also nicht $\overset{\text{V}}{\text{P}}\text{HO}(\text{OH})_2$, sondern $\overset{\text{III}}{\text{P}}(\text{OH})_3$ ist.

IX. Phosphorige Säure und Phosphorpentachlorid.

Das Phosphorchlorid wirkt lebhaft und unter starker Salzsäureentwicklung aber ohne bedeutende Erwärmung auf die phosphorige Säure ein. Wendet man auf 1 Mgt. der Säure zunächst nur 1 Mgt. des Chlorids an, so verflüssigt sich das Letztere leicht zu einem anfangs homogenen klaren Product. Später tritt ein Opalisiren der Flüssigkeit ein und es sondert sich eine dickere schwerere Schicht ab. Wird die obere Schicht davon abgegossen und für sich untersucht, so findet man leicht, dass sie aus Phosphorchlorür und Phosphoroxychlorid besteht. Die untere dicke Flüssigkeit aber ist unveränderte phosphorige Säure völlig frei von Monhydroxylphosphorsäure. Lässt man sie auf ein zweites Mischungsgewicht Phosphorpentachlorid einwirken, so geschieht dasselbe. Die ganze Menge der phosphorigen Säure verschwindet erst, wenn auf 1 Mgt. derselben 3 Mgte. Pentachlorid angewandt werden nach der Gleichung:



X. Unterphosphorige Säure und Phosphorchlorür.

Die zu diesem und den folgenden Versuchen verwandte unterphosphorige Säure war aus dem Barimsalz gewonnen worden, welches mit der genauen Menge von verdünnter Schwefelsäure¹⁾ in der Kälte zerlegt worden war. Die

¹⁾ Hat man eine Spur Schwefelsäure zuviel zugefügt, d. h. so wenig, dass sich in sehr verdünnter Lösung dieselbe nicht mehr erkennen lässt, so kommt dieselbe während des Eindampfens als Schwefel zum Vorschein, oder auch noch beim Stehen über Schwefelsäure, wobei die unterphosphorige Säure allmählich eine immer intensiver werdende tief indigoblaue Farbe annimmt, welche mit der Zeit unter Schwefelabscheidung und Bildung von Schwefelwasserstoff immer heller wird und allmählich in einen ganz schwach bräunlichen Ton übergeht.

filtrirte dünne Säure wurde erst in mässiger Wärme, zuletzt auf dem Wasserbade so lange concentrirt, bis der Geruch nach Phosphorwasserstoff aufzutreten begann und dann längere Zeit über Schwefelsäure gestellt. Sie war farblos, von öligem Consistenz, besass das spec. Gewicht 1,49 bei $+10^{\circ}$ und war ganz rein, wie die folgende Analyse zeigt.

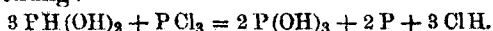
0,4485 Grm. unterphosphorige Säure lieferten nach der Oxydation mittelst Salpetersäure und Königswasser¹⁾ 0,7541 Grm. Magnesiumpyrophosphat, entspr. 0,2106 Grm. = 46,93 p.C. Phosphor. Für die unterphosphorige Säure berechnen sich: 46,97 p.C. Phosphor.

Das Phosphorchlorür wirkt sehr lebhaft unter starker Wärmeentwicklung auf die unterphosphorige Säure ein, weshalb man am Besten dasselbe tropfenweise zu der durch kaltes Wasser gekühlten Säure fliessen lässt. Das zufließende Chlorür bewirkt sofort Umsetzung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung von Phosphor, der anfangs als gelbe Haut, später als orangefarbene bis orangerothe Masse sich abscheidet. Zur

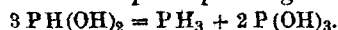
¹⁾ Oxydirt man die unterphosphorige Säure mittelst Salpetersäure, so tritt beim Erwärmen, auch wenn nur mässig starke Säure angewandt worden war, bald die Entwicklung rother Dämpfe ein. Bei weiterem Eindampfen hört dieselbe wieder auf und die wegdampfende Salpetersäure ist scheinbar ohne weitere Einwirkung, bis dann bei genügender Concentration mit einem Male wieder eine reichliche und länger andauernde neue Entwicklung rother Dämpfe beginnt. Die zuerst eintretende Entwicklung rother Dämpfe rührt von der Oxydation der unterphosphorigen Säure hauptsächlich nur zu phosphoriger Säure und die zu zweit eintretende von der Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure her. Es ist lange schon bekannt, dass die Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure durch Salpetersäure nur sehr schwierig vollständig erreicht wird und dass ein wiederholtes starkes Eindampfen mit der letzteren Säure Noth thut. Ich habe mich ebenfalls bei Gelegenheit der obigen Analyse hiervon zu überzeugen Gelegenheit gehabt. H. Rose hat deswegen vorgeschlagen, mit Salzsäure und Kaliumchlorat die Oxydation zu bewirken, ich habe aber nicht finden können, dass sie dadurch rascher und vollständiger von statten geht, denn ein grosser Theil des Chlors entweicht stets ohne oxydirend zu wirken. Vollständig und rasch erreicht man die Oxydation indess, wenn man nach der Oxydation mit Salpetersäure noch starkes Königswasser zufügt und eindampft, bis keine rothen Dämpfe mehr kommen.

Vollendung der Einwirkung wurde schliesslich noch am aufgerichteten Kühler im Wasserbade erwärmt und zuletzt das überschüssig gebliebene Chlorür abdestillirt. Der rothe zähe Rückstand wurde nun mit viel Wasser übergossen und verschlossen stehen gelassen. Etwa $\frac{4}{5}$ desselben gehen in Lösung als phosphorige Säure und Trihydroxylphosphorsäure, während $\frac{1}{5}$ als orangerother Phosphor¹⁾ übrig bleibt. Von der ersteren Säure ist am meisten, Monhydroxylphosphorsäure ist gar nicht vorhanden.

Die abgeschiedene Phosphormenge sowohl als die verbraucht werdende Menge von Phosphorchlorür zeigen, dass der Hergang bei der Umsetzung vorzüglich verläuft nach der Gleichung:

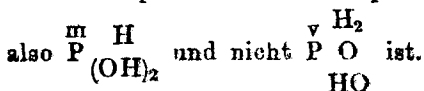


Die mit entstandene Trihydroxylsäure verdankt ihre Entstehung einer nebenher gehenden Einwirkung des Phosphorchlorürs auf die phosphorige Säure nach bekannter Art und Weise. Die unterphosphorige Säure benimmt sich also in dieser Reaction wie ein Gemisch von Phosphorwasserstoff und phosphoriger Säure:



Der Phosphorwasserstoff setzt sich dann, wie bekannt, mit dem Phosphorchlorür um in rothen Phosphor und Chlorwasserstoff, während die phosphorige Säure übrig bleibt.

Es will mir scheinen, als ob auch dies Verhalten dafür spräche, dass in der unterphosphorigen Säure trivalenter und nicht pentavalenter Phosphor enthalten, ihre Formel



HO

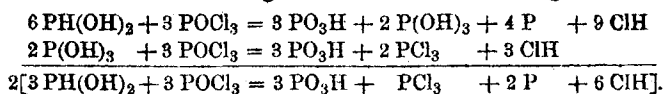
¹⁾ Derselbe mit heissem Wasser gewaschen, möglichst rasch durch Fließpapier vom anhängenden Wasser befreit und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet, ergab bei der Analyse 96—96,2 p.C. Phosphor. Die fehlenden 4 p.C. rühren jedenfalls von noch beigemengten Säuren des Phosphors, hauptsächlich phosphoriger Säure her, denn beim Erhitzen im Röhrchen entsteht neben viel sublimirenden Phosphor etwas entzündliches Phosphorwasserstoffgas und etwas Phosphorsäure.

Ein Chlorid der unterphosphorigen Säure dessen Bildung auf diese Weise hätte möglich sein können, entsteht also nicht, denn auch die kleinste Menge von Phosphorchlorür bewirkt sofort Abscheidung von Phosphor. Es geht daraus hervor, dass weder die Verbindung PHCl_2 noch das Anhydrid der unterphosphorigen Säure

$\text{H} \left. \begin{array}{l} \text{P}^{\text{HO}} \text{ oder } \text{P}^{\text{O}} \end{array} \right\} \text{PH}$ für sich bestehen kann, sondern die erstere nach der Gleichung: $3\text{PHCl}_2 = \text{PCl}_3 + 2\text{P} + 3\text{ClH}$, der letztere aber nach der Gleichung: $3\text{PHO} = \text{P}(\text{OH})_3 + 2\text{P}$ zerfallen muss.

XI. Unterphosphorige Säure und Phosphoroxychlorid.

Die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die unterphosphorige Säure ist scheinbar noch lebhafter als die des Phosphorchlorürs und äusserlich von ganz ähnlichem Verlauf. Jeder Tropfen wirkt wie dort unter Phosphorabscheidung und Salzsäureentwicklung ein. Man verfährt deshalb auch hier wie dort. Wird nach vollendeter Einwirkung im Wasserbade mit aufsteigendem Kühler erhitzt, wobei eine erneute lebhaftere Entwicklung von Chlorwasserstoff auftritt, so bemerkt man bald, dass eine unter 100° siedende Verbindung gebildet ist, indem Flüssigkeit bis in den Kühler destillirt und von da wieder zurückfliesst. Dieselbe kann aus dem Wasserbade vom Rückstand und vom etwa überschüssig zugesetzten Oxychlorid abdestillirt werden und erweist sich bei erneuter Rectification als Phosphorchlorür. Der Rückstand selbst besteht hauptsächlich aus Monhydroxylphosphorsäure. Der gebildeten Menge ausgeschiedenen Phosphors nach verläuft die Einwirkung nach den 2 Gleichungen:

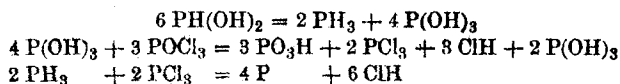


Dass sie sich nach der ersteren Gleichung zunächst realisirt, wird durch die oben erwähnte erneute Entwick-

370 Geuther: Ueb. d. Einwirkg. der Phosphorchloride

lung von Chlorwasserstoffgas, welche bei der Einwirkung des Wasserbades statt hat, sehr wahrscheinlich gemacht. Der Rückstand enthält auch neben Metaphosphorsäure eine das Quecksilberchlorid reducirende Säure, indess kann daraus nicht auf die Anwesenheit von phosphoriger Säure geschlossen werden, da die sich bildende zähe Metaphosphorsäure leicht etwas unverändert gebliebene unterphosphorige Säure oder etwas Phosphorchlorür einschliessen kann.

Die erstere Gleichung lässt sich nun aber weiter als die Summe folgender einfachen und sehr verständlichen Gleichungen auffassen:

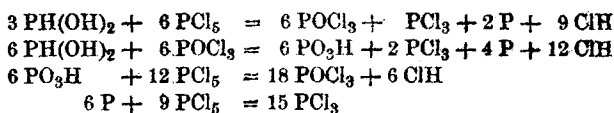


d. h. die unterphosphorige Säure verhält sich dem Phosphoroxychlorid gegenüber wie ein Gemisch von Phosphorwasserstoff und phosphoriger Säure, also ebenso, wie sie es dem Phosphorchlorür gegenüber thut¹⁾. So findet die dort aus diesem Verhalten hergeleitete Ansicht über die Constitution der Säure also auch von hier aus neue Unterstützung.

XII. Unterphosphorige Säure und Phosphor-pentachlorid.

Nach der Kenntniss der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die unterphosphorige Säure war es nicht schwer, die Gleichung für die Endreaction aufzustellen, welche sich als die Summe der vier folgenden ergibt:

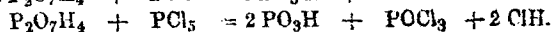
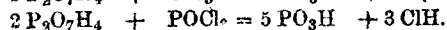
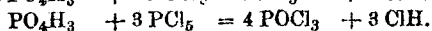
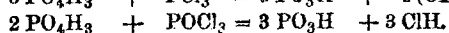
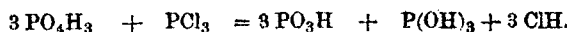
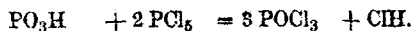
¹⁾ Auch beim Erhitzen für sich verhält sich die unterphosphorige Säure so. Es ist schon oben erwähnt, dass sie bereits bei 100° anfängt Phosphorwasserstoff zu entwickeln. Dasselbe geschieht rasch unter beträchtlichem Schäumen zwischen 110 und 115°. Der verbleibende Rückstand ist phosphorige Säure, denn er kann bis 250° ohne Veränderung erhitzt werden, während er über diese Temperatur hinaus erwärmt, von Neuem Phosphorwasserstoff zu entwickeln beginnt und nun erst einen Rückstand von Phosphorsäure lässt.



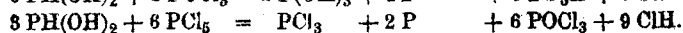
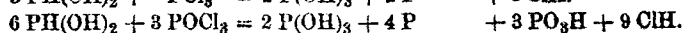
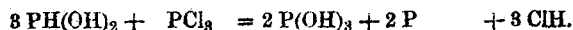
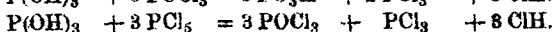
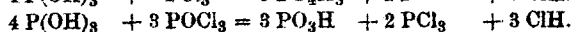
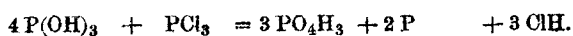
Es war vielmehr durch den Versuch festzustellen, ob bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids sofort die Umsetzung nach der Endreaction verlaufen würde oder ob erst die Zwischenreactionen sich verwirklichten. An einer eintretenden Phosphorabscheidung war dies leicht zu erkennen.

Fügt man zu unterphosphoriger Säure, die durch kaltes Wasser gekühlt ist, allmählich und in kleineren Portionen das nach obiger Endgleichung berechnete Phosphorpentachlorid, so findet lebhaftere Einwirkung unter starker Chlorwasserstoffentwicklung und sofortiger Abscheidung von rothem Phosphor statt. Es setzt sich dies beim Zufügen neuer Mengen des Chlorids eine Zeit lang so fort, die Einwirkung wird allmählich schwächer und zuletzt so schwach, dass der noch verbliebene grosse Rest von Chlorid auf einmal zugegeben werden kann und zur weiteren Einwirkung gelinde Wärme des Wasserbades angewandt werden muss. Schliesslich ist alles verflüssigt und besteht aus einem Gemenge von Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür.

Die Gleichungen, nach welchen die Einwirkung der Phosphorchloride auf die Phosphorsäuren zunächst verläuft, sind demnach die folgenden:



372 Geuther: Untersuchung über sauerstoffreiche



Untersuchung über sauerstoffreiche Kohlenstoffsäuren;

von

A. Geuther.

Vor nunmehr fünf Jahren wurde die erste Abhandlung über diesen Gegenstand veröffentlicht¹⁾. Es war dies die Abhandlung Riemann's über die Einwirkung der concentrirten Salzsäure auf Weinsäure und Traubensäure in höherer Temperatur. Damals habe ich erwähnt, dass auch Versuche in gleicher Richtung mit der Citronensäure unternommen worden seien, welche zur Kenntniss zweier neuer Säuren von der Zusammensetzung: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_9$ und $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6$ geführt hätten. Die nähere Untersuchung dieses Vorganges durch Herrn Dr. O. Hergt, welche im Folgenden niedergelegt ist, zeigt, dass nur die letztere Säure als Zersetzungsproduct auftritt, die erstere dagegen sich als unreine und modificirte Citronensäure ergeben hat.

II. Abhandlung.

Ueber die Einwirkung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf Citronensäure in höheren Temperaturen;

von Dr. Otto Hergt.

Je nach der Temperatur, bei welcher die Einwirkung der Salzsäure auf Citronensäure stattfindet, sind die Pro-

¹⁾ Jenaer Zeitschrift 4, 288.