

97. Ludwig Wolf, Walter Jung und Maria Tschudnowsky:
Über die Einwirkung von Wasser auf Phosphortrioxyd
(III. Mitteil. über Phosphortrioxyd¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Vorgetragen von Hrn. Walter Jung in der Gesellschafts-Sitzung vom 13. Juli 1931:
 eingegangen am 9. Februar 1932.)

Über die Einwirkung von Wasser auf Phosphortrioxyd ist eine Reihe von Arbeiten erschienen, ohne daß man den wahren Reaktionsverlauf bis jetzt klar übersehen kann. Übereinstimmend wird berichtet, daß die Reaktion verschieden verläuft, je nachdem, ob man kaltes oder warmes Wasser auf das Trioxyd einwirken läßt. Kaltes Wasser soll quantitativ unter Bildung von phosphoriger Säure reagieren; mit warmem Wasser soll die Reaktion zu verschiedenen, in ihrer Zusammensetzung ungeklärten Verbindungen führen.

Die Behauptung, daß die Einwirkung von kaltem Wasser auf Phosphortrioxyd quantitativ nach der Gleichung: $P_2O_3 + 3 H_2O \rightarrow 2 H_3PO_3$ zur phosphorigen Säure führt, stellten als erste Thorpe und Tutton²⁾ auf. Durch qualitative Versuche, deren Empfindlichkeit allerdings sehr gering ist, stellten sie die Abwesenheit der unterphosphorigen Säure fest und bestimmten dann mit einer nicht als einwandfrei anzusehenden Methode, nämlich durch die Oxydation mit Mercurichlorid nach Kraut und Precht³⁾, den Gehalt an phosphoriger Säure. Auf die Mängel dieses Verfahrens haben bereits Rosenheim und Pinsker⁴⁾ hingewiesen. Sie zeigten, daß je nach den Versuchs-Bedingungen recht erhebliche analytische Fehler auftreten. Ein anderer Umstand verdient aber auch der besonderen Beachtung: es besteht durchaus die Möglichkeit, daß durch Disproportionierung bei der Hydrolyse des Phosphortrioxyds neben phosphoriger Säure auch unterphosphorige Säure und Phosphorsäure entstehen. Der Reduktionswert einer solchen Lösung, die die genannten drei Säuren enthält, würde aber der gleiche sein, als wenn sich allein phosphorige Säure gebildet hätte. Da nun unterphosphorige Säure in gleicher Weise wie die phosphorige Säure auf Quecksilberchlorid-Lösung einwirkt, so kann durch Bestimmung des Reduktionswertes nach dieser Methode nicht entschieden werden, ob ausschließlich phosphorige Säure aus dem Phosphortrioxyd entstanden ist.

Analoge Einwände sind gegen eine Arbeit von C. C. Miller⁵⁾ zu erheben. C. C. Miller macht die Angabe, daß beim Schmelzen von Phosphortrioxyd unter Wasser bis zu Temperaturen von 75–80° nur phosphorige Säure gebildet wird. Auch hier stützen sich die Aussagen auf unzureichende analytische Bestimmungsmethoden; das angewandte analytische Verfahren (Oxydation mit Hypobromit und Bestimmung der Phosphorsäure als $Mg_2P_2O_7$) gestattet nämlich nur die Feststellung des Phosphor-Gehaltes des Präparates.

Über das Verhalten von warmem Wasser Phosphortrioxyd gegenüber sind die Angaben recht spärlich. Übereinstimmend berichten Thorpe und Tutton²⁾, sowie C. C. Miller⁵⁾, daß bei Temperaturen unter 100° die Re-

¹⁾ B. 62, 771, 1441 [1929].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 57 545 [1890].

³⁾ A. 177, 274 [1875].

⁴⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 64, 327 [1909].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 1847.

aktion sehr energisch -- mit explosions-artiger Heftigkeit -- einsetzt und große Mengen von rotem Phosphor, von Suboxyd, Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure gebildet werden. C. C. Miller beobachtete außerdem bei Temperaturen über 80° die Bildung von gelben Reaktionsprodukten.

Als Vorarbeit für diese Untersuchungen haben L. Wolf und W. Jung⁶⁾ ein analytisches Verfahren ausgearbeitet, das die phosphorige Säure, die unterphosphorige Säure, die Unterphosphorsäure und die Phosphorsäure nebeneinander exakt zu bestimmen gestattet. Dieses Verfahren erlaubt den Nachweis so geringer Mengen von unterphosphoriger Säure, Unterphosphorsäure und Phosphorsäure neben der phosphorigen Säure, daß diese Stoffe, wenn sie etwa als Beimengungen bei der Reaktion des Trioxyds mit Wasser neben der phosphorigen Säure entstehen sollten, mit Sicherheit gefunden werden können.

Die von uns durchgeführten Versuche haben ergeben, daß die Reaktion des Phosphortrioxyds mit Wasser tatsächlich zu verschiedenen Produkten führt, je nachdem ob der Versuch mit kaltem bzw. warmem Wasser ausgeführt wird. Wir konnten aber auch beweisen, daß, was bisher unbekannt war, die Reaktion mit kaltem Wasser zu verschiedenen Produkten führt, wenn ein Überschuß oder wenn eine ungenügende Menge Wasser zur Einwirkung mit Phosphortrioxyd gebracht wird.

Der Reaktions-Mechanismus stellt sich am einfachsten dar, wenn man das Trioxyd mit einem Überschuß von kaltem Wasser sehr rasch reagieren läßt. Man kann nämlich, was bisher nicht gelungen ist, Phosphortrioxyd in kürzester Zeit in kaltem Wasser lösen, wenn man, was ja eigentlich naheliegend ist, die Komponenten energisch schüttelt. Das Reaktionsprodukt ist in diesem Falle ausschließlich phosphorige Säure.

Zum Versuch wurden einige Gramme geschmolzenes P_4O_6 unter Ausschluß von Luft im CO_2 -Strom in eine Schliff-Flasche filtriert und sofort mit 250 ccm Wasser von Zimmer-Temperatur versetzt. Auf der Schüttelmaschine erfolgte in wenigen Minuten glatte Lösung. Trotzdem wurde noch 18 Stdn. weiter geschüttelt, um auch den Phosphortrioxyd-Dampf sicher zu lösen. Die wäßrige Lösung zeigte mit alkalischer Permanganatlösung sofort intensive Grünfärbung (Reaktion auf phosphorige bzw. unterphosphorige Säure).

Zur quantitativen Bestimmung wurden 50 ccm der wäßrigen Lösung auf 250 ccm verdünnt; von dieser Probe gelangten je 10 ccm zur Analyse:

a) Die Probe wurde 4-mal mit Königswasser abgeraucht und die gebildete Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

Gef. 110.5, 111.0 mg $Mg_2P_2O_7$, im Mittel 110.75 mg $Mg_2P_2O_7$, entspr. 81.6 mg H_3PO_3 .

b) Eine zweite Probe wurde jodometrisch nach dem von Wolf und Jung⁶⁾ beschriebenen Verfahren analysiert.

Jodverbrauch: 19.83, 19.83 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg., entspr. 81.4 mg H_3PO_3 .

Die Übereinstimmung des gravimetrischen Resultates (Bestimmung des Gesamt-Phosphorgehaltes) mit dem jodometrischen (Bestimmung des Gehaltes an phosphoriger Säure) ist der sichere Beweis dafür, daß bei der raschen Einwirkung eines Überschusses von kaltem Wasser auf Phosphortrioxyd ausschließlich phosphorige Säure gebildet wird.

⁶⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **201**, 337, 347, 353 [1931].

Wenn man Wasser auf Phosphortrioxyd ohne Schütteln einwirken läßt, so ist der Reaktionsverlauf entschieden komplizierter. Das Reaktionsprodukt ist nicht mehr klar und farblos; es scheiden sich an der Grenzschicht zwischen Wasser und Phosphortrioxyd gelbe unlösliche Flocken ab; die wäßrige Lösung enthält nicht ausschließlich phosphorige Säure, sondern auch Phosphorsäure. Die Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich langsam; selbst nach Wochen ist bei ruhigem Stehen nur ein geringer Bruchteil des Trioxyds in Lösung gegangen. Die Mengen des entstandenen gelben Körpers sind gering. Diese Erscheinung ist ein Beispiel für die Reaktion zwischen Phosphortrioxyd und wenig Wasser. Der Reaktions-Mechanismus ist der folgende: Primär bildet sich auch hier phosphorige Säure, die dann mit dem noch unveränderten Trioxyd unter Bildung des gelben Körpers weiterreagiert. Der eine von uns konnte bereits gemeinsam mit den HHrn. Schmagner und Kalaehne⁷⁾ zeigen, daß beim Eintragen von phosphoriger Säure in auf 80° erwärmtes Trioxyd sofort die Ausscheidung eines gelben Körpers eintritt. Später von uns in dieser Richtung durchgeführte Untersuchungen haben ergeben, daß ein Erwärmen auf 80° gar nicht notwendig ist — es genügt bereits, wenn man Phosphortrioxyd mit phosphoriger Säure bei ca. 24° (Schmelztemperatur des Trioxyds) längere Zeit stehen läßt oder zur Beschleunigung der Reaktion bei dieser Temperatur längere Zeit schüttelt; bei der Bildung des bei diesem Vorgang entstehenden gelben, unlöslichen Körpers reagieren hiernach wahrscheinlich 2 Mol. phosphoriger Säure mit 1 Mol. Trioxyd gemäß der Gleichung: $2 \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{P}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4$; es bilden sich also eine gelbe Verbindung, die wir als Phosphorsuboxyd P_2O ansprechen möchten, und Phosphorsäure. Mit Sicherheit ist bei dieser Reaktion die Gegenwart von Phosphorsäure, die Abwesenheit von unterphosphoriger Säure und von Unterphosphorsäure nachgewiesen. Genaue Aussagen über die Zusammensetzung des gelben Körpers können nicht gemacht werden; seine Reindarstellung ist noch nicht geglückt. Wie wir aber in einer anderen Arbeit zeigen werden, kommt dem primär entstehenden Produkt mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel P_2O zu.

In der Wärme erscheint nach den bisherigen Angaben der Reaktions-Mechanismus zwischen Phosphortrioxyd und Wasser äußerst kompliziert. Wie wir aber feststellen konnten, liegen auch hier die Verhältnisse recht einfach, wie folgende Überlegung zeigt: Bei erhöhter Temperatur verlaufen die beschriebenen Reaktionen rascher als bei niederen Temperaturen. Wenn man also Phosphortrioxyd in siedendes Wasser einträgt, oder wenn man es in siedendem Wasser erhitzt, dann wird die Geschwindigkeit der Teilreaktionen so groß, daß wir auch hier, selbst bei einem Überschuß von Wasser, den Fall der Reaktion von Phosphortrioxyd mit wenig Wasser vor uns haben. Es wird zwar bei höherer Temperatur als primäres Produkt in großen Mengen phosphorige Säure gebildet. Diese reagiert aber zum Teil, ehe sie noch aus dem Bereich des Phosphortrioxyds herausgeschafft werden kann, mit diesem unter Bildung des gelben Körpers und von Phosphorsäure weiter.

Die Reaktion kann in der Wärme sogar so rasch vor sich gehen, daß sie unter Umständen explosions-artig verläuft. Es entsteht dann immer Phos-

⁷⁾ B. 62, 1441 [1929].

phorwasserstoff. Er ist als ein Zersetzungsprodukt der phosphorigen Säure anzusehen. Seine Bildung aus der phosphorigen Säure wird offenbar durch lokale Überhitzungen und durch das anwesende feste Suboxyd beschleunigt.

Unter diesen Versuchs-Bedingungen erinnert das Phosphortrioxyd in seinem Verhalten an ein Produkt, welches vor kurzem B. Blaser⁸⁾ durch Oxydation von farblosem Phosphor in einer Lösung von Tetrachlorkohlentstoff erhalten hat. Diesem Produkt wurde auf Grund der Analysen die Brutto-Formel $[P_2O_3]_x$ erteilt. Die enorme Reaktions-Energie dieser Substanz gegenüber Wasser — selbst kleine Partikel dieses in seiner Natur noch nicht aufgeklärten Stoffes fangen beim Aufwerfen auf kaltes Wasser Feuer — spricht zweifellos dagegen, daß ein höheres Polymeres des Phosphortrioxys selbst vorliegt.

Die Mittel für die vorliegende Untersuchung verdanken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

98. J. Houben und E. Pfankuch: Über den Racemisierungsvorgang beim Camphen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Biolog. Reichsanstalt Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 19. Februar 1932.)

Unsere Erkenntnis, daß die Camphen-Umlagerung zweiter Art, die Nametkinsche Umlagerung¹⁾, optische Folgen haben muß²⁾ — eine Tatsache, die nicht ohne weiteres auf der Hand lag und von Nametkin selbst auch nicht beachtet wurde — hat inzwischen erfreuliche Bedeutung erlangt. Mit ihrer Hilfe ist es uns möglich geworden, in mehreren Fällen optisch aktive Verbindungen, auch den *D*-Campher selbst, in ihre optischen Antipoden zu verwandeln, der Beweis für die Richtigkeit unserer Erkenntnis, die, wie wir damals sagten³⁾, „auch die von Meerwein beim Isobornylchlorid beobachteten Racemisierungsvorgänge erklären zu können scheint.“ Zur Feststellung dieser unbezweifelbaren Tatsachen nötigt uns eine Bemerkung von Lipp⁴⁾, der die Sachlage so darstellt, daß Bredt⁵⁾ diese optischen Folgerungen der Nametkinschen Umlagerung zum erstenmal in klarer Form gezogen hätte, während wir nur mit ihrer „Möglichkeit“ gerechnet hätten. Diese Bemerkung soll offenbar einen Prioritäts-Anspruch begründen, wie ihn Bredt fast ein Jahr nach unserer ersten Annalen-Arbeit (VI. Mitteil.) zugunsten eines Vorbehaltes für Lipp versucht hat⁶⁾.

⁸⁾ B. 64, 614 [1931].

¹⁾ S. Nametkin u. Brüssow, A. 459, 144 [1927]; Nametkin, Kitschkin u. Kurssanoff, Journ. prakt. Chem. [2] 124, 144 [1930].

²⁾ Houben u. Pfankuch, A. 483, 273 (VI. Mitteil.), 1. Absatz, 3. u. 4. Satz [1930].

³⁾ Houben u. Pfankuch, l. c., S. 273, Zeile 12 v. o.

⁴⁾ Lipp u. Stutzinger, B. 65, 243 [1932].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 131, 144 [1931].

⁶⁾ l. c., Anm. 2, auf S. 145.