

ZUR CHEMIE VON PHOSPHOR(III)-OXID

D. HEINZ

Sektion Chemie, Humboldt-Universität, Berlin, GDR

ABSTRACT

Phosphorus(III)oxide, P_4O_6 , can be continuously prepared with yields of about 70 mole-%, based on introduced phosphorus, and selectivities up to 95 per cent.

Its thermal decomposition gives phosphorus(III/V)oxides, being also formed on interaction of P_4O_6 -solutions in CCl_4 with oxygen. Reaction of P_4O_6 with HCl yields phosphorus(III) chloride and phosphorous acids: with HF phosphorus(III) fluoride and fluorophosphorous acids result. Interaction with halogens gives phosphorus(III/V) oxide halides. Highly dispersed P_4O_6 reacts with water to form immediately high-concentrated solutions of pure phosphorous acid. Alcoholysis, performed in the reaction products as solvent medium, yields pure equimolar mixtures of phosphorous acid mono- and diesters; as an intermediate product, polymeric phosphorous acid can be obtained.

Monocarboxylic acids give acyl phosphites which may be quantitatively transformed to alkanedihydroxy-diphosphonic acids. Aliphatic amines yield mono- and diamides of phosphorous acid. Reaction of P_4O_6 with sulphur allows continuous preparation of the oxide sulphide $P_4O_6S_4$. All these reactions of P_4O_6 are strongly exothermic and of a high rate. The reactions yielding phosphorus(III) compounds may be explained by a nucleophilic attack on the P_4O_6 molecule.

EINLEITUNG

Erstmals sprach Lavoisier¹ vor etwa 200 Jahren Phosphor(III)-oxid als eines der Verbrennungsprodukte von farblosem Phosphor an. Ende des vorigen Jahrhunderts beschrieben dann Thorpe, Tutton und North² eine Darstellungsmethode für Phosphor(III)-oxid und dessen große chemische Reaktionsfähigkeit. Trotz des damaligen geringen Erkenntnisstandes tragen die Ergebnisse fundamentalen Charakter für die Chemie von Phosphor(III)-oxid. Später, 1928 und 1929 haben sich Miller³ sowie Wolf, Schmager und Kalaehne⁴ wieder mit der Herstellung von Phosphor(III)-oxid und wie Riess und van Wazer⁵ mit einigen seiner Eigenschaften beschäftigt. Daneben wurden physikalische Daten und besonders Untersuchungen zur Molekularstruktur⁶ bekannt. Im Jahre 1970 berichteten wir beim 1. Symposium für anorganische Phosphor-Chemie in Prag bereits über Untersuchungen zur kontinuierlichen Darstellung von Phosphor(III)-oxid und einige seiner Eigenschaften. Im folgenden soll ein Überblick über Erfahrungen und

Erkenntnisse gegeben werden, die wir bei der Beschäftigung mit der Chemie von Phosphor(III)-oxid gewonnen haben und über die wir z. T. und auszugsweise bereits an anderen Stellen berichteten. Doch zuvor einige allgemeine Bemerkungen.

Phosphor(III)-oxid ist als Grundkörper der molekularen, über P—O—P-Bindungen verknüpften und unter Normalbedingungen metastabilen Phosphoroxide zu verstehen (s. *Abb. 1*).

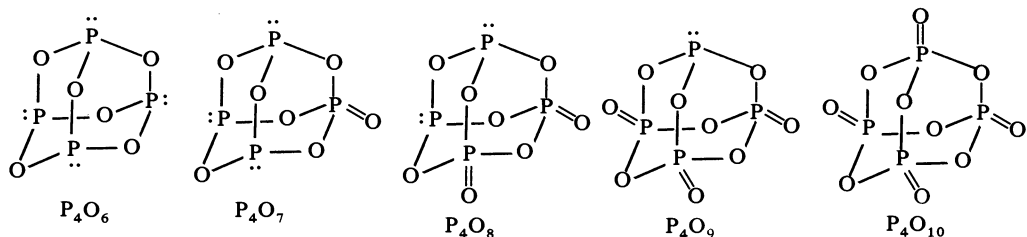


Abb. 1. Phosphor(III)-oxid als Grundkörper der molekularen Phosphoroxide.

Alle diese Oxide besitzen Urotropinstruktur und unterscheiden sich formal nur durch die Zahl der terminalen Sauerstoffatome und die dadurch bedingte Zahl der Phosphor(III)- bzw. Phosphor(V)-Atome. Gegenüber den Phosphor(III/V)-oxiden, P_4O_7 , P_4O_8 und P_4O_9 und Phosphor(V)-oxid, die bei 760 Torr ohne zu schmelzen oberhalb 200°C sublimieren, schmilzt Phosphor(III)-oxid bereits bei $23,8^\circ\text{C}$ und siedet unter Normalbedingungen bei 175°C . Im Gegensatz zu den anderen molekularen Phosphoroxiden ist Phosphor(III)-oxid ausgezeichnet in unpolaren Substanzen löslich. Aber auch mit einigen polaren Stoffen wie Azetonitril und Äthern ist es unter Normalbedingungen, Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß mischbar, ohne dabei chemische Reaktionen einzugehen.

Viele Stoffe, wie z. B. Alkohole, Halogene, Amine u. a. reagieren mit dem Oxid stark exotherm und mit hoher Geschwindigkeit z. T. explosionsartig. Dagegen läßt sich molekular in inerten Lösungsmitteln gelöstes Phosphor(III)-oxid schonend und kontrollierbar unter kontinuierlicher Abführung der Reaktionswärme umsetzen.

Von einigen aus der Literatur bekannten physikalischen Daten (*Tab. 1*), für Phosphor(III)-oxid, haben wir in strittigen Fällen die ausgewählt, die auch mit unseren Beobachtungen übereinstimmen. Besonders betrifft das die Bildungsenthalpie für kristallines Oxid bei 298 K von $\Delta H = -392 \text{ kcal/Mol}$. Auf Grund des niedrigen Schmelzpunktes ist Phosphor(III)-oxid als Flüssigkeit gut dosierbar. Wegen seiner guten Mischbarkeit mit Fetten und der geringen Oberflächenspannung sind übliche Ventile, Schläuche u. ä. nicht verwendbar. Als Dichtungsmaterialien für Ventile u. a. haben sich besonders Fluorcarbone bewährt und VA-Stähle für Behälter und Rohrleitungen. Phosphor(III)-oxid ist giftig, ähnlich wie Phosphor, und wird als lipidlösliche Substanz auch durch die Haut aufgenommen in der es außerdem heftige Verätzungen auslöst. Roh-Phosphor(III)-oxid, das noch ca. zwei Prozent farblosen Phosphor enthält, neigt an der Luft zur Selbstentzündung und verbrennt äußerst heftig analog wie entzündetes reines Oxid.

ZUR CHEMIE VON PHOSPHOR(III)-OXID

Tab. 1. Einige physikalische Daten von Phosphor(III)-oxid

Bildungswärme ⁷ (aus P ₄ + O ₂) P ₄ O ₆ (cryst.)	ΔH^{298} = -392 kcal/Mol
Schmelzwärme	$\Delta H^{296,8}$ = 3,36 kcal/Mol
Verdampfungswärme	ΔH_v^{448} = ~9 kcal/Mol
Verdampfungsentropie	ΔS_v^{448} = ~21 cal/Mol · grad
Molwärme (bei 25°C)	C = 34,8 cal/Mol
Dichten flüssig	ρ^{298} = 1,9358 g · cm ⁻³
cryst.	ρ^{293} = 2,135 g · cm ⁻³
Schmelzpunkt	Fp = 23,8°C
Siedepunkt	Kp ₇₆₀ = 175°C
Oberflächenspannung	$\gamma_{35^\circ C}$ = 35 dyn · cm ⁻¹
Bindungsabstand P—O	= 1,67 ± 0,03 Å
Bindungswinkel P—O—P	= 128,5 ± 1,5°
Bindungswinkel O—P—O	= 99 ± 3°

DARSTELLUNG VON PHOSPHOR(III)-OXID

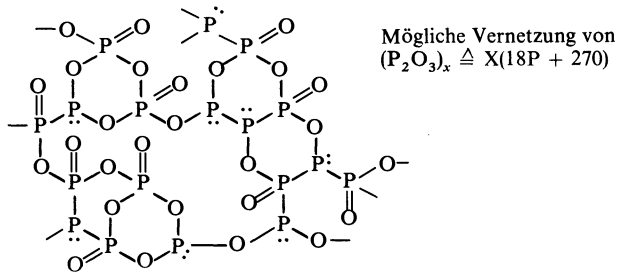
Die bisher beschriebenen brauchbaren Methoden zur Darstellung von Phosphor(III)-oxid entsprechen dem von Thorpe und Tutton² angewendeten Prinzip. Danach werden farbloser Phosphor mit einer zur Phosphor(III)-oxid-Bildung erforderlichen Menge Sauerstoff unter Entzündung oxydiert, staubförmige Nebenprodukte der Reaktion durch Gasfiltration abgetrennt und Phosphor(III)-oxid aus den heißen Verbrennungsgasen durch Kondensation abgetrennt.

Bevor darauf in einzelnen eingegangen wird, jedoch noch einige Bemerkungen zu anderen Methoden, die in der Literatur im Zusammenhang mit der Darstellung von Phosphor(III)-oxid beschrieben wurden.

So liefert die Umsetzung von Tetramethyl-ammonium-sulfit mit Phosphor(III)-chlorid in flüssigem Schwefeldioxid⁸ bei -15°C zwar ein relativ reines Oxid. Der erforderliche Aufwand zur Gewinnung von einigen Gramm Phosphor(III)-oxid ist jedoch außerordentlich groß.

Dagegen reagiert Phosphor(III)-chlorid mit phosphoriger Säure nicht zu Phosphor(III)-oxid⁴ sondern über die Stufe der pyrophosphorigen Säure zu polyphosphorigen Säuren, die sich unter Oxydoreduktion leicht zu verschiedenen Säuren und Suboxiden des Phosphors zersetzen.

Blaser⁹ fand bei der kalten Oxydation von farblosem Phosphor mit Sauerstoff in Gegenwart von Tetrachlormethan ein Produkt der Zusammensetzung (P₂O₃)_x, das aber kein molekulares Phosphor(III)-oxid darstellt. Wir stellten inzwischen fest, daß die Oxydation unter den Versuchsbedingungen im wesentlichen so erfolgt, daß aus der Dampfphase kondensierende Phosphortropfchen statistisch oxydiert werden, ohne daß dabei Feuererscheinung auftritt. Wird der Phosphor nicht vorher von darin gelöstem Wasser getrocknet, so tritt das bekannte grünliche Phosphorleuchten bei der Reaktion ein. Das trockene farblose, röntgenamorphe, aber stark hygroskopische Reaktionsprodukt entspricht Formelzusammensetzungen zwischen (PO_{1,47})_x und (PO_{1,51})_x. Auf Grund seiner Eigenschaften, und wegen der bei der schonenden Hydrolyse zu erhaltenden Vielzahl monomerer und über P—O—P und P—P-Bindungen kondensierter Phosphorsäuren verschiedener Oxydationszahlen, schließen wir auf das Vorliegen eines statistisch oxydierten Phosphornetzes (s. Abb. 2).

Abb. 2. Mögliche Vernetzung im (PO_{1,5})_x.

Bisher spricht jedenfalls kein Befund dafür, daß das vorliegende Reaktionsprodukt der 'kalten' Oxydation etwa einem polymeren, über P—O—P-Bindungen verzweigtem, Phosphor(III)-oxid entspricht.

Wie bereits gesagt, stellt die Bildung von Phosphor(III)-oxid aus den Elementen durch 'heiße Flammenreaktion' eine günstige Methode dar. Voraussetzungen für die Art der Reaktionsführung ergeben sich aus dem thermodynamischen Verhalten der hauptsächlich möglichen Reaktionsprodukte P₄O₆, P₄O₇, P₄O₈, P₄O₉ und P₄O₁₀. Bei steigenden negativen Bildungswärmen der Oxide nimmt die thermische Stabilität der Oxide im Gleichgewichtszustand im untersuchten Temperaturgebiet bis zu 1100°C zum Phosphor(III)-oxid hin ab. Das heißt, daß z. B. Phosphor(III)-oxid bei 250°C in Phosphor(III/V)-oxid, P₄O₈ und Phosphor übergeht. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind bei solchen niedrigen Temperaturen jedoch noch gering, so daß z. B. Phosphor(III)-oxid innerhalb von ca. 10 Sekunden bei 300°C noch keine Zersetzung erleidet. Nach abschätzenden Berechnungen ist Phosphor(III)-oxid neben den anderen molekularen Phosphoroxiden erst oberhalb 1800°C im Gleichgewicht stabilisierbar und dominiert wegen seiner im Verhältnis kleinsten Bindungswärme in der Reihe der Oxide mit zunehmender Temperatur bis zu etwa 2500°C. Daneben liegen steigende Anteile an PO- und PO₂-Radikalen und atomarem Phosphor vor.

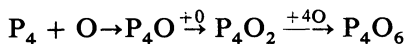
Zur Darstellung des unter Normalbedingungen metastabilen molekularen Phosphor(III)-oxids durch Oxydation von Phosphor mit Sauerstoff lassen sich folglich zwei grundsätzlich verschiedene, aber über die homogene Gasphase gehende Reaktionswege ableiten:

- schrittweise Oxydation der P₄-Molekel bei Temperaturen zwischen 600 und 900°C bei denen noch keine wesentliche Dissoziation der P₄-Moleküle erfolgt mittels eines Oxydationsmittels bei dem Radikalketten-

Tab. 2. Vergleichende Übersicht einiger Daten molekularer Phosphoroxide. [Bildungswärmen¹⁰] (alle Daten stellen Näherungswerte dar)

	P ₄ O ₆	P ₄ O ₇	P ₄ O ₈	P ₄ O ₉	P ₄ O ₁₀
Bildungsw. ΔH _{ausf.} ²⁹⁸ [kcal/Mol]	-380	-412	-502	-590	-672
thermische Belastbarkeit { ≤ 10 s [°C]	300	300	500	900	800
{ ~ 500 Std. [°C]	130	100	190	600	500
{ 10 Std., 500°C	P ₄ O ₉	P ₄ O ₉	P ₄ O ₉	—	—

reaktionen vernachlässigbar erscheinen nach



und anschließende Stabilisierung des Reaktionsproduktes durch Kühlung der Reaktionsgase.

- Erzeugung eines Reaktionsproduktengemisches aus Phosphordampf und Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 1800 und 2500°C im P : O-Verhältnis *ca.* 1:1,5, in dem neben P_4O_6 -Molekülen, PO- und PO_2 -Radikalen, P_4O_7 -, P_4O_8 -, P_4O_9 - und P_4O_{10} -Moleküle und weitere radikalartige P—O-Produkte vorliegen und anschließende schnelle Abkühlung des Gemisches, wobei weitere P_4O_6 -Moleküle durch Kombination z.B. von PO- und PO_2 -Radikalen gebildet werden.

In ersterem Falle wird eine Überoxydation zu Phosphor(III/V)-oxiden weitestgehend durch Überschuß an Phosphordampf vermieden und es entstehen praktisch keine oxidischen Nebenprodukte. Dagegen wird im zweiten Falle eine statistische Verteilung verschiedener Oxide vom P_4O_6 bis zum P_4O_{10} neben unumgesetztem Phosphor erhalten.

Die quantitative Verteilung der Reaktionsprodukte ist im wesentlichen abhängig vom O:P-Verhältnis, dem Grad der Durchmischung bei der Reaktion und dem Temperaturgradienten bei der Abkühlung der Reaktionsgase.

Für die praktische Herstellung von Phosphor(III)-oxid im Laboratoriumsmaßstab hat sich die Umsetzung von Phosphor mit Distickstoffmonoxid unter Zusatz geringer Mengen von Natriumkarbonat¹¹ erwiesen. Die Reaktionsführung entspricht dem Typ 1 und kann in einer Anordnung (Abb. 3) analog der von Thorpe und Tutton benutzten erfolgen. Werden z. B. 25 g farbloser Phosphor in einem *ca.* 22 mm weiten und 350 mm langen Quarzrohr geschmolzen und mit 66 mg wasserfreiem Natriumkarbonat versetzt, so kann man bei einem Druck von 70 Torr in der Apparatur und einem Oxydationsgasstrom von 8,9 l N_2O /h eine Ausbeute von 54–56 Prozent an Phosphor(III)-oxid bezogen auf den eingesetzten Phosphor erhalten. Die Verbrennung muß mit einem kurzzeitigen und geringen Luftzusatz eingeleitet werden und wird beendet, wenn die Flamme den Ausgang des Quarzrohres erreicht hat. Hauptsächliches 'Neben-produkt' der Reaktion ist

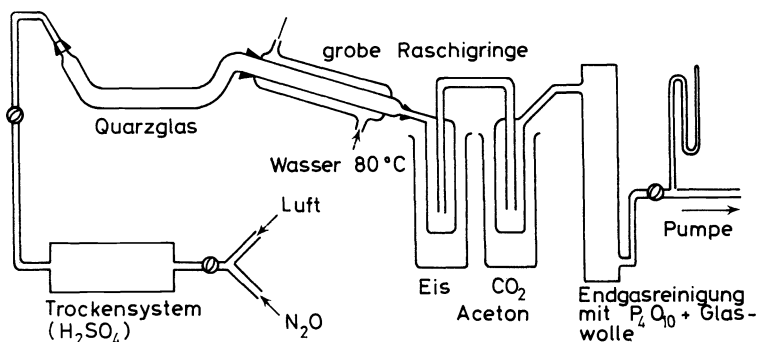
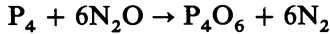


Abb. 3. Anordnung zur Darstellung von Phosphor(III)-oxid aus farblosen Phosphor und Distickstoffmonoxid unter Zusatz von Natriumkarbonat.

unumgesetzt verdampfter Phosphor. Daneben bildet sich roter Phosphor und etwa 5–10 Prozent des eingesetzten Phosphors werden zu Phosphor-(III/V)-oxiden (P_4O_8 , P_4O_{10}) oxydiert.

Anstelle von Natriumkarbonat können auch andere Alkalikarbonate bzw. Hydroxide verwendet werden, ebenso wie andere Drücke und Strömungsgeschwindigkeiten des Oxydationsgases oder auch Sauerstoff-Stickstoffgemische z. B. im Verhältnis 1:1 als Oxydationsmittel einsetzbar sind. Die Ausbeuten liegen im letzteren Falle allerdings erheblich tiefer, bei nur 40–45 Prozent. Über den Einfluß der alkalischen Zusätze ist bisher nur empirisch zu sagen, daß ein sehr ruhiges Flammenbild erreicht wird und die Reproduzierbarkeit der Ausbeuten auf ± 1 Prozent steigt. Ohne Zusätze treten Schwankungen von ± 10 Prozent auf und sind Ausbeuten über 45 Prozent auch mit Distickstoffmonoxid praktisch nicht erzielbar.

Wird die Phosphor(III)-oxid Ausbeute nur auf den tatsächlich umgesetzten Phosphor bezogen, so werden Werte bis zu 95 Prozent mit Distickstoffmonoxid als Oxydationsmittel erhalten. Die Flammentemperaturen liegen zwischen 600°C und 900°C . Da die Reaktionsenergie in kinetische Energie umgesetzt wird, kann der an der Reaktion beteiligte Stickstoff einen erheblichen Energiebetrag, entsprechend der summarischen Beziehung



abtransportieren. Ob diese grob mechanistische Deutung richtig ist, läßt sich allerdings erst durch Aufnahme eindeutiger Spektren aus solchen Phosphorflammen belegen.

Zur kontinuierlichen Herstellung von Phosphor(III)-oxid ist es günstiger die Oxydation des Phosphors stationär in der Gasphase¹² vorzunehmen. Bei kleinen Laboratoriumsanlagen mit Durchsätzen von 50–150 g Phosphor/h

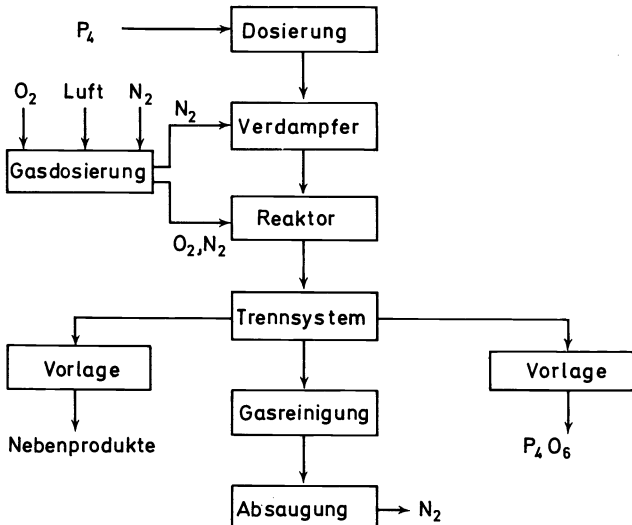


Abb. 4. Principalschaltbild einer Apparatur zur kontinuierlichen Herstellung von Phosphor(III)-oxid.

ZUR CHEMIE VON PHOSPHOR(III)-OXID

genügen Doppelmantel-Reaktoren aus Edelstahl von 20–40 mm lichter Weite und 300 mm Länge (*Abb. 4*).

Der Reaktor wird mit Kühlwasser auf einer Temperatur von 80–95°C gehalten. Auf einfache Weise kann die Reaktion mittels einer Diffusionsflamme geführt werden, indem in einen Phosphordampf-Strom mittels einiger Quarzröhrchen Sauerstoff-Stickstoff-Gemische eingeleitet werden. Dabei sind mit guter Reproduzierbarkeit 60 Prozent des Phosphors zu Phosphor(III)-oxid umsetzbar (*Tab. 3*). Bei dieser Art der Reaktionsführung

Tab. 3. Phosphor(III)-oxid Ausbeuten bezogen auf eingesetzten Phosphor bei kontinuierlich stationärer Oxydation des Phosphors mittels Diffusionsflammen

Durchsatz g P ₄ /h	Reaktor Ø mm	Temp °C	Druck Torr	O:N	O:P	Ausbeute % P ₄ O ₆
40	21	95	25	1,26	1,18	59,8
40	21	90	25	1,25	1,20	63,1
145	40	95	40	1,0	1,26	60,1
148	40	93	40	1,0	1,23	59,6

liegt ein gegenüber dem theoretischen O:P-Verhältnis von 1,5 vorhandener Phosphorüberschuß vor. Darum bleibt ein Teil des Phosphors unumgesetzt und wird zusammen mit Nebenprodukten der Reaktion abgetrennt, bevor Phosphor(III)-oxid auskondensiert wird. Die Nebenprodukte bestehen hauptsächlich aus Phosphor(III/V)-oxid, P₄O₈, und Phosphorsuboxiden P₄₋₆O. Von den oxidischen Nebenprodukten ist der farblose Phosphor z. B. durch Ausschmelzen abtrennbar. Bezogen auf den tatsächlich umgesetzten Phosphor werden Phosphor(III)-oxid Ausbeuten bis zu 80 Prozent erzielt.

Bei größeren Durchsätzen bzw. Apparaturen sind günstiger Mischdüsen und Brennkammern mit möglichst idealer Vermischung der Komponenten zu verwenden und das O: P-Verhältnis dem theoretischen von 1,5 anzunähern, sowie entsprechend höhere Drücke anzuwenden. Auf diese Weise können dann kontinuierlich 65–75 Prozent des eingesetzten Phosphors zu Phosphor(III)-oxid umgesetzt werden.

Das gewonnene Roh-Phosphor(III)-oxid ist mit darin gelöstem farblosen Phosphor bis zu zwei Prozent verunreinigt.

Durch Fraktionierung ist eine Reinigung bis zu 99,9 Prozent P₄O₆ möglich. Überraschenderweise kann man Phosphor(III)-oxid, das noch 0,3 Prozent farblosen Phosphor enthält bei 15 Torr bis zu 60°C in reiner Sauerstoffatmosphäre destillieren, ohne daß Oxydation des Oxids erfolgt. Erst oberhalb 60°C tritt Oxydation ein. Entsprechend gezielt, kann dieser Effekt zur Reinigung von Phosphor(III)-oxid durch partielle Oxydation des Elementarphosphors genutzt werden. Die entstehenden Reaktionsprodukte, Phosphor(III/V)-oxide, sind in Phosphor(III)-oxid unlöslich und durch Filtration oder Dekantation abtrennbar. Entscheidend für die partielle Oxydation des Phosphors ist isotherme Reaktionsführung, gute Durchmischung und entsprechende Sauerstoffdosierung, da z. B. bei örtlicher Überhitzung einmal entzündetes Phosphor(III)-oxid heftig verbrennt.

THERMISCHE ZERSETZUNG

Sowohl für die Herstellung als auch für die Reaktionsführung bei Umsetzungen von Phosphor(III)-oxid sind einige Kenntnisse über seine thermische Stabilität erforderlich. So tritt bereits bei der Destillation bei 760 Torr (*Kp.* 175°C) sehr langsam, aber stetig, Zersetzung zu Phosphor(III/V)-oxiden, Phosphorsuboxiden und Phosphor ein. Am Modell der Rektifikation unter vollständigem Rückfluß bei 760 Torr zeigte sich, daß bei einer Heiztemperatur der Destillationsblase von 450°C bereits nach 6 Stunden alles Oxid zu einer gelbroten Masse zersetzt wird (*Tab. 4*), aus der sich bei weiterem Erhitzen Phosphor(III/V)-oxide und farbloser Phosphor verdampfen lassen.

Tab. 4. Thermische Zersetzung von 15 g flüssig vorgelegtem Phosphor(III)-oxid bei Rektifikation unter vollständigem Rückfluß auf 50 cm² beheizter Destillationsfläche in Abhängigkeit von der Heiztemperatur und die sich bildenden Phosphor(III/V)-oxide¹³.

Heiztemp. °C	150-175	175-200	200	225	250	300	350	450
Dauer: Std.	2500	1100	500	240	68	28	24	10
P ^{III/V} -Ox.: O/P	7,69	7,76	7,84	7,84	8,16	8,44	8,80	8,80

Die Zusammensetzung der sich bildenden Phosphor(III/V)-oxide ist vorwiegend von der Temperatur abhängig. Da sich die Phosphor(III/V)-oxid-Kristalle außerhalb der Heizzone in den kälteren Teilen der Apparatur abscheiden, entspricht die Zusammensetzung der Kristalle nur der im vorliegenden Gleichgewicht mit Phosphor beständigen. D. h. bei längerem Erhitzen der gewonnenen reinen Phosphor(III/V)-oxid-Mischkristalle bei der Temperatur ihrer Bildung und Sublimation, tritt wiederum Zersetzung zu Oxiden mit höherem Sauerstoffgehalt und zu Phosphor ein, bis eine stabile Gleichgewichtstemperatur erreicht ist. Bis zu 150°C ist Phosphor(III)-oxid also als stabil anzusehen. Das bedeutet aber, daß sowohl die destillative Reinigung als auch Reaktionen mit gasförmigem Oxid, d. h. die Verdampfung, unter vermindertem Druck durchzuführen ist, um die Verdampfungstemperatur zu senken.

Stabiler als flüssiges Oxid verhält sich Phosphor(III)-oxid-Dampf vor allem in den technisch interessanten Bereichen kurzer Verweilzeiten bei höheren Temperaturen (*Abb. 5*). Bei einer Verweilzeit von z. B. 10 sec tritt bis zu 300°C keine Zersetzung ein. Bei ca. 500°C werden etwa 50 Prozent Phosphor(III)-oxid zersetzt und oberhalb 800°C liegt vollständige Zersetzung vor. Ausschließliche Reaktionsprodukte sind Phosphor(III/V)-oxide und farbloser Phosphor.

Die mittlere Zusammensetzung der Phosphor(III/V)-oxid-Mischkristalle liegt zwischen P₄O_{7,5} und P₄O₉. Bei der Herstellung von Phosphor(III)-oxid kommt es also entscheidend darauf an, die Gastemperatur bis unterhalb 300°C innerhalb von Sekundenbruchteilen zu senken, um eine Zersetzung gebildeten Oxids zu vermeiden, was durch entsprechendes Abschrecken der Reaktionsgase mit verschiedenen Mitteln, wie Kühlern, Verdampfung von Flüssigkeiten, adiabatischer Arbeitsleistung der Gase u. ä. geschehen kann.

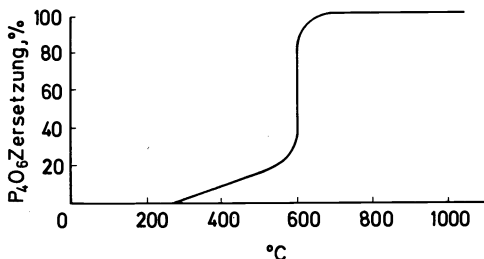


Abb. 5. Thermische Zersetzung von Phosphor(III)-oxid-Dampf in Abhängigkeit von der Temperatur. (Verweilzeit ca. 10 s; $p = 760$ Torr.)

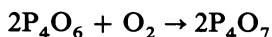
OXYDATION MIT SAUERSTOFF

Wie schon gesagt, wird Phosphor(III)-oxid unterhalb 60°C durch reinen Sauerstoff nicht oxydiert, vorausgesetzt, daß nicht eine durch lokale Erhitzung ausgelöste Entzündung erfolgt. Hochgereinigtes Oxid ($\geq 99,9$ Prozent P_4O_6) ist auch noch bis zu 100°C gegenüber Sauerstoff inert, beginnt aber des öfteren schon zu 'nebeln' und verbrennt dann plötzlich. Oxydationsprodukt ist bei ausreichendem Sauerstoffangebot Phosphor(V)-oxid.

Liegt Phosphor(III)-oxid gelöst in Benzol oder Hexan vor, so wird es ebenfalls nicht oxydiert.

Dagegen nehmen Lösungen des Oxides in Aethern bei Raumtemperatur kontinuierlich Sauerstoff auf unter Bildung farbloser, röntgenamorpher und stark hygroskopischer Feststoffe deren Zusammensetzung, $P_8O_{16}R_2O$, an Aetherate von Phosphor(III/V)-oxiden denken läßt, deren Konstitution wir aber noch nicht klären konnten. Charakteristisch für die quantitativ verlaufende Reaktion ist, daß nur mit solchen Aethern Oxydation erfolgt, die eine aktive α -C—H Bindung besitzen und somit zur Ausbildung von Peroxiden befähigt sind. So erfolgt z. B. keine Oxydation in Phenyl-aethyl-aether. Eindeutige Reaktionsprodukte, nämlich Phosphor(III/V)-oxide, werden gebildet, wenn Lösungen von Phosphor(III)-oxid in Tetrachlormethan zwischen 40 und 75°C mit Sauerstoff bei 760 Torr vermischt werden. Die Sauerstoffabsorption erfolgt kontinuierlich nach einer Induktionsperiode, die durch Zusatz von einigen Phosphor(III/V)-oxid-Kristallen auf 0,5–3 Std. verkürzt werden kann. In Abhängigkeit, besonders von der Konzentration der Phosphor(III)-oxid-Tetrachlormethanlösungen werden hauptsächlich Phosphor(III/V)-oxide der β -Phase, P_4O_7 – P_4O_8 , erhalten (Abb. 6). Während bei geringen Konzentrationen noch Mischkristalle aus P_4O_8 - und P_4O_9 -Molekeln auftreten können, werden oberhalb 30 Mol % P_4O_6 -haltigen Lösungen nur noch Phosphor(III/V)-oxid-Mischkristalle der β -Phase gebildet und aus Gemischen von 80–90 Mol % P_4O_6 und 10–20 Mol % CCl_4 kristallisiert Phosphor(III/V)-oxid, P_4O_7 .

Es its anzunehmen, daß in konzentrierten Lösungen intermolekulare Reaktionen nach



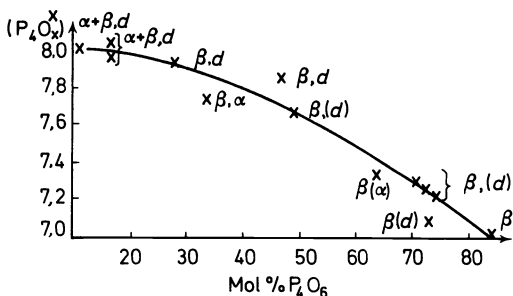
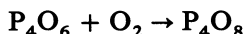


Abb. 6. Mittlere Zusammensetzung von Phosphor(III/V)-oxiden in Abhängigkeit von der Konzentration der Ausgangslösung bei der Umsetzung zwischen Sauerstoff und Tetrachloromethan gelösten Phosphor(III)-oxid.

α , β = Produkte der $(P_4C_8-P_4O_9)$ -Mischkristallphase
 und $(P_4O_7-P_4O_9)$ -Mischkristallphase;
 d = amorphe Anteile.

und in verdünnten Lösungen intramolekulare Oxydation

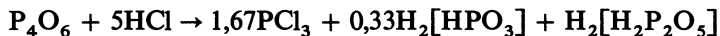


überwiegt, wobei ein Übertragungseffekt vom Tetrachlormethanmolekül nicht auszuschließen ist. Die Temperatur hat im wesentlichen nur Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, aber kaum auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte.

REAKTIONEN MIT HALOGENWASSERSTOFFEN

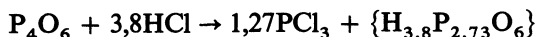
Phosphor(III)-oxid setzt sich mit Halogenwasserstoffen unter Wasser- und Sauerstoffausschluß sowohl in flüssigem, festem oder gelöstem Zustand um. Allen Reaktionen gemeinsam ist die Bildung von Phosphor(III)-halogeniden und die Instabilität der übrigen Reaktionsprodukte bei Raumtemperatur. Darüber hinaus treten bei Umsetzungen mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff irreversible Redoxreaktionen auf, die Aussagen stark erschweren. Bisher kann aber gesagt werden, daß chlor-, brom- oder jod-phosphorige Säuren nicht beobachtet werden. Dagegen liefert die Reaktion mit Fluorwasserstoff Gemische verschiedener fluorphosphoriger Säuren.

Bei -10 bis -30°C , also unterhalb der thermischen Zersetzungstemperatur von 'polyphosphorigen Säuren' absorbiert festes, bzw. in Tetrachlormethan oder auch in Phosphor(III)-chlorid gelöstes Phosphor(III)-oxid trockenen Chlorwasserstoff. Ausschließliche Reaktionsprodukte sind dabei Phosphor(III)-chlorid und phosphorige Säuren verschiedener Kondensationsgrade. ^{31}P -NMR-Spektren zufolge werden aus Phosphor(III)-oxid-Lösungen Gemische von pyrophosphoriger und phosphoriger Säure mit einem mittleren Kondensationsgrad von 1,75 bei einem Umsatzverhältnis $\text{HCl}/P_4O_6 = 5:1$ innerhalb weniger Stunden gebildet:

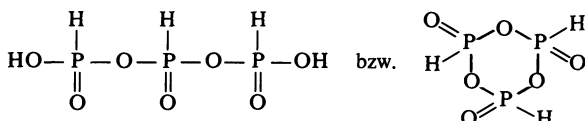


Mit kristallinem Oxid, das nur von der Oberfläche her langsam reagiert, wird bei -30°C ein Umsatzverhältnis von $\text{HCl}/P_4O_6 = 3,8$ erreicht und

der mittlere Kondensationsgrad der phosphorigen Säuren beträgt 2,7:



wobei das in Klammern formulierte Glied der Gleichung Gemischen von mono-, pyro- und triphosphoriger Säure entsprechen dürfte. Phosphorige Säuren mit Kondensationsgraden >2 können eigentlich nur beim Vorliegen endständiger HPO(OH)-Gruppierungen als Säuren angesprochen werden, weil nur dort 'säurefunktionelle' OH-Gruppen vorhanden sind. Darum wird die Bezeichnung 'polyphosphorige Säuren' formal als Sammelbegriff



gebraucht; z. B. 'triphosphorige Säuren' Einheitliche Individuen dieser Spezies sind bisher allerdings nicht identifiziert worden.

Wegen der an mittelständigen P-Atomen fehlenden Resonanzmöglichkeiten sind die P—O—P-Bindungen in polyphosphorigen Säuren stark geschwächt, so daß leichte eine Stabilisierung unter Disproportionierung in höhere und niedere Oxydationsstufen des Phosphors erfolgt, was zur Bildung von Phosphor(V)-säuren, Suboxiden und Phosphorwasserstoff führt. Dieser Vorgang läuft temperaturabhängig oberhalb -10°C als 'thermische Zersetzung' ab und führt dazu, daß sich 'polyphosphorige Säuren' auch im Gemisch mit 'stabiler' phosphoriger Säure bei 20°C nach wenigen Stunden unter Gelbfärbung zu zähflüssigen Phosphorverbindungen umwandeln. Mit vorgelegter wasserfreier Flußsäure reagiert Phosphor(III)-oxid, in Tetrachlormethan gelöst, bei -25°C zu einem Gemisch von Fluorphosphorig-Säuren-Hydraten und Phosphor(III)-fluorid. Ein Halogenaustausch am Tetrachlormethan erfolgt unter den Reaktionsbedingungen nicht.

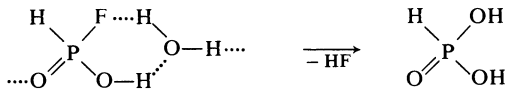
Im Gegensatz zur Umsetzung mit Chlorwasserstoff ist das Umsetzungsverhältnis Mol HF:P₄O₆ stark vom Einsatzverhältnis der Komponenten abhängig, vorausgesetzt, daß durch gute Durchmischung für genügend hohen Stoffaustausch an den Phasengrenzflächen Fluorwasserstoff, Tetrachlormethanlösung und sich bildender öliger Reaktionsprodukte gesorgt wird. Während die untere Grenze des Umsetzungsverhältnisses bei 8:1 zu liegen scheint, dürfte die obere Grenze mit ca. 10:1 erreicht sein (Tab. 5).

Tab. 5. Reaktionsprodukte aus P₄O₆ in CCl₄ gelöst mit HF bei -25°C in Abhängigkeit vom Umsatzverhältnis.

Umsatz Mol HF:P ₄ O ₆	Mol PF ₃	übrige GAt P	Reaktionsprodukte			
			P	F	OH	H ₂ O
8:1	2,0	2,0	1,00	1,04	1,96	0,88
9:1	2,2	1,8	1,00	1,20	1,80	1,63
10:1	2,7	1,3	1,00	1,63	1,37	3,45

Die neben Phosphor(III)-fluorid anfallenden Produkte stellen ^{31}P -, ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren zufolge Gemische aus Mono- und Difluor-phosphorigen Säuren in bisher ungeklärter Hydratform, aber mit unmittelbar an Phosphor gebundenem Fluor dar. Die Reaktionsprodukte zersetzen sich bereits bei 0°C in einigen Stunden im wesentlichen zu Fluorwasserstoff und phosphoriger Säure. Im geschlossenen Gefäß, d. h. unter dem eigenen Dampfdruck, kristallisiert bei -18°C eine Substanz aus, deren Konstitution nicht im Widerspruch steht zu Monofluorphosphorig-Säure-Monohydrat¹⁴.

Dieser Befund entspricht dem Umsatzverhältnis 8:1 und den entsprechenden dabei erhaltenen Kernresonanzspektren. Die kristalline Substanz zersetzt sich ebenfalls ab *ca.* 0°C unter Fluorwasserstoffabspaltung und Bildung von Phosphoriger Säure, möglicherweise entsprechend:



Die unterschiedlichen Reaktionsprodukte bei Reaktionen von Phosphor(III)-oxid mit Chlorwasserstoff bzw. mit Fluorwasserstoff sind vor allem mit der um *ca.* 40 kcal größeren Enthalpie der P—F- gegenüber der P—Cl-Bindung zu erklären. Ein eigenartiges Verhalten zeigt die destillative Aufarbeitung von Reaktionsprodukten aus Phosphor(III)-oxid und Chlorwasserstoff in Tetrachlormethan. Als letzte Fraktion destilliert ein Phosphor-Sauerstoff- und Chlor-haltiges Produkt, das in Abhängigkeit vom Chlorgehalt zwischen 21°C und 8°C schmilzt und auf Grund von Debye-Aufnahmen und IR-Spektren nur aus Phosphor(III)-oxid bestehen müßte. Analog zusammengesetzte Lösungen von Phosphor(III)-oxid und Phosphor(III)-chlorid zeigen dieses Verhalten nicht. Unsere Vermutungen, daß hierbei Phosphor(III)-oxidchlorid vorliegen könnte, haben wir bisher nicht bestätigen können.

UMSETZUNG MIT HALOGENEN

Kristallines oder flüssiges Phosphor(III)-oxid reagiert mit Fluor explosiv, mit Chlor unter Entzündung und mit Brom ebenfalls sehr heftig. Im inerten Lösungsmittel setzt es sich auch mit Jod exotherm um.

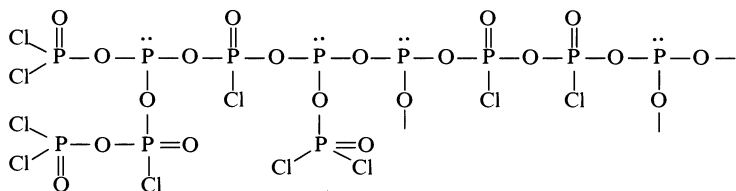
Reproduzierbar und schonend verlaufen Reaktionen mit Phosphor(III)-oxid mit Halogenen in inerten Lösungsmitteln wie Tetrachlormethan bzw. Fluorchlorkohlenstoff-Verbindungen bei 0 – 20°C unter kontinuierlicher Abführung der Reaktionswärme. Bei Ausschluß von Sauerstoff und Wasser kann der Reaktionsverlauf durch titrimetrische Dosierung quantitativ leicht verfolgt werden.

Chlor

Durch Zudosieren von Phosphor(III)-oxid-Tetrachlormethan-Mischungen zu gesättigter Chlor-Tetrachlormethan-Lösung bei 10°C wird der dreiwertige Phosphor quantitativ zu Phosphor(V) oxydiert, bis alles Chlor verbraucht ist. Als Reaktionsprodukte werden vom eingesetzten Phosphor etwa 25 Prozent

als Phosphoroxidchlorid, POCl_3 , 25 Prozent als Pyrophosphorylchlorid, $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ und 50 Prozent als Polymerengemisch der mittleren Zusammensetzung $(\text{PO}_{1,7}\text{Cl}_{1,6})$ erhalten. Aus letzterem Produkt sind destillativ weitere ca. 17 Prozent als Pyrophosphorylchlorid zu gewinnen, wobei das Polymerengemisch Reorganisationsgleichgewichten nach Grunze unterliegt¹⁵.

Wird aber zu vorgelegter Phosphor(III)-oxid-Tetrachlormethan-Mischung Chlor-Tetrachlormethan-Lösung zudosiert, so wird ein Teil des dreiwertigen Phosphors nicht oxydiert und es bilden sich bis zu 30 Prozent des eingesetzten Phosphors enthaltende, in Tetrachlormethan unlösliche, farblose, pulvrige, röntgenamorphe Phosphor(III/V)-oxidchloride neben den schon beschriebenen löslichen Phosphor(V)-oxidchloriden. Die Feststoffe enthalten P(III)-O-P(III)- , P(III)-O-P(V)- und P(V)-O-P(V)- Bindungen und das Phosphor/Chlor-Verhältnis ist praktisch nur vom Phosphor(V)-Anteil abhängig. Ihrer Zusammensetzung nach und den Abhängigkeiten ihrer Bildung von der Konzentration der Ausgangsstoffe, der Zugabegeschwindigkeit und den damit variierbaren $\text{P}^{\text{III}}/\text{P}^{\text{V}}$ -Verhältnissen entspricht folgende vermutliche Verknüpfung



Ganz analoge Stoffe werden durch Umsetzung von Phosphor(III)-oxid mit Pyrophosphorylchlorid, $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$, und mit polymeren Phosphor(V)-oxidchloriden in Tetrachlormethan erhalten, jedoch nicht mit Phosphoroxidchlorid, POCl_3 , mit dem unter den angewandten Bedingungen keine Reaktion erfolgt.

Die mittels ^{31}P -Kernresonanzspektren verfolgte Reaktion zeigen, daß die gegenseitige Phosphorylierung von Phosphor(III)-oxid und kondensierten Phosphor(V)-oxidchloriden um so schneller verläuft, je höher der Kondensationsgrad letzterer Komponenten ist. Durch überschüssiges Chlor werden die Phosphor(III/V)-oxidchloride langsam zu in Tetrachlormethan löslichen Phosphor(V)-oxidchloriden abgebaut. Lösliche oligomere Phosphor(III/V)-oxidchloride wurden bisher nicht beobachtet.

Brom

Unabhängig von der Reihenfolge der Zugabe reagiert Phosphor(III)-oxid mit Brom, jeweils in Tetrachlormethan gelöst, so, daß nur 75 Prozent des dreiwertigen Phosphors zu Phosphor(V) oxydiert werden. Neben einem oberflächlich gelartig überzogenen farblosen Feststoff von Phosphor(III/V)-oxidbromiden, der ca. 60 Prozent des Phosphors enthält, liegen 10 Prozent als Phosphor(III)-bromid und 30 Prozent mit der mittleren Zusammensetzung $(\text{P}_2\text{O}_3\text{Br}_4)_x$ gelöst vor. Pyrophosphorylbromid konnte jedoch bisher nicht identifiziert werden, vielmehr kann aus den Lösungen nach Entfernen des Phosphor(III)-bromides als kristallines $[\text{PBr}_4] \text{Br}$ durch überschüssiges

Brom, Phosphoroxidbromid, POBr_3 , abgetrennt werden. Danach verbleibt, offensichtlich als Folge sich schnell einstellender Reorganisationsgleichgewichte, polymeres Phosphoroxidbromid der mittleren Zusammensetzung $(\text{PO}_2\text{Br})_x$ zurück. Die festen polymeren Phosphor(III/V)-oxidbromide sind den analogen Chloriden gleichzusetzen. Nur sind sie mit einer dünnen Schicht hochviskoser polymerer Phosphor(V)-oxidbromide überzogen, die, in Tetrachlormethan unlöslich, die weitere Oxydation auch durch überschüssiges Brom verhindert. Wird Phosphor(III)-oxid im polaren Acetonitril gelöst zu Brom-Acetonitril Lösung dosiert, so bilden sich ausschließlich Phosphor(V)-Verbindungen: Phosphor(V)-bromid, Phosphoroxidbromid, POBr_3 und nicht weiter auftrennbares $(\text{PO}_2\text{Br})_x$.

Jod

Ebenfalls unabhängig von der Reihenfolge der Zugabe wird in Tetrachlormethan als Lösungsmittel Phosphor(III)-oxid durch Jod teilweise oxydiert. Jedoch liegen in den Reaktionsprodukten nur noch 50 Prozent des Phosphors in Form von Phosphor(V)-verbindungen vor. Ein farbloser Feststoff, der ca. 70 Prozent des Phosphors enthält, besteht wieder aus polymeren Phosphor(III/V)-oxidjodiden, während die Lösung Phosphor(III)-jodid und bisher nicht näher identifizierte Phosphor(V)-verbindungen enthält.

Hier stehen noch weitere Untersuchungen aus, die besonders durch die hohe Instabilität der Phosphor-Jod-Verbindungen erschwert sind.

Fluor

Bereits beim Eintragen kleinster Mengen Phosphor(III)-oxid in flüssiges Fluor bei -196°C erfolgt explosionsartige Reaktion. Auch in Freon 11 verläuft die Oxydation von gelöstem Phosphor(III)-oxid bei -25°C mit durch Stickstoff verdünntem Fluor nicht unter Feuererscheinung. Dabei findet gleichzeitig ein erheblicher Fluor-Chlor-Austausch statt, so daß die Reaktionsprodukte z. T. gemischte Phosphor-Fluor-Chlor-Verbindungen darstellen.

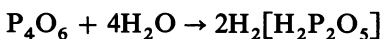
Aber auch bei der Umsetzung mit Fluor werden Feststoffe gebildet, die, auf Grund des Halogenaustausches, aus polymeren Phosphor(III/V)-oxid-fluorid-chloriden bestehen. Daneben werden Phosphor(V)-fluorid, PF_5 , Phosphor(III)-fluorid, PF_3 , Phosphor(V)-fluorchlorid, PF_3Cl_2 , Phosphoroxid-fluorid-chlorid, POCl_2F neben POF_3 , POCl_3 und hochpolymerem Phosphoroxidchlorid, $(\text{PO}_2\text{Cl})_n$ gebildet.

Obwohl wegen des fehlenden stabilen Lösungsmittels über die Fluorierung von Phosphor(III)-oxid noch keine abschließenden Aussagen möglich sind, stehen die Beobachtungen im Einklang mit den anderen Umsetzungen des Oxids mit Halogenen.

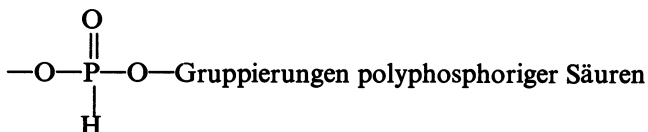
HYDROLYSE

Phosphor(III)-oxid ist hydrophob und hydrolysiert beim Stehenlassen unter Wasser in fester bzw. geschmolzener Form zwischen 20° und 25°C erst im Verlaufe von Wochen zu phosphoriger Säure, die mit Phosphor(V)-säuren und 'Phosphorsuboxiden' verunreinigt ist. Nach Hossenlopp soll aus einem stöchiometrischen Verhältnis von Phosphor(III)-oxid/Wasser = 1:4

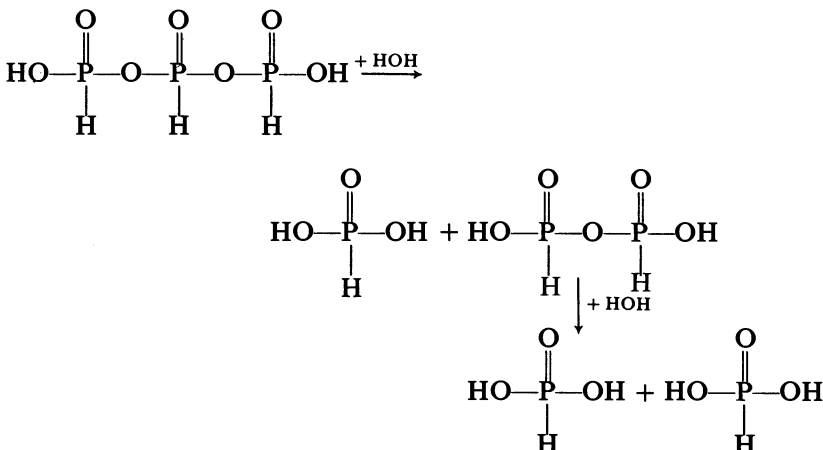
ausschließlich pyrophosphorige Säure erhaltbar sein¹⁶:



Wird dagegen Phosphor(III)-oxid in Benzol oder Tetrachlormethan gelöst—also in molekularer Form—in wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung unter Kühlung bei 0–10°C hydrolysiert, so werden nur ca. 70 Prozent des Phosphors als Pyrophosphit und der Rest als Phosphit gebildet. Das zeigt, daß der hydrolytische Abbau der Phosphor(III)-oxid-Moleküle statistisch nach verschiedenen Reaktionswegen erfolgt, bei denen unter anderem äußerst leicht hydrolysierbare, auch in gepufferter wässriger Lösung unbeständige polyphosphorige Säuren auftreten, die zu den beständigen Endprodukten Pyrophosphit und Phosphit abgebaut werden. Anionen phosphoriger Säuren mit Kondensationsgraden >2 werden also auch unter schonenden Bedingungen nicht erhalten. Das steht im Einklang mit der Annahme einer weitgehenden Lokalisierung der π -Bindungen an der P—O-Doppelbindung in mittelständigen



im Gegensatz zur Phosphat-Gruppierung, bei der die π -Bindungen über das gesamte System delokalisiert vorliegen und damit eine Stabilisierung erreicht wird. Dies ist bei phosphorigen Säuren mit Kondensationsgraden >2 nicht der Fall, so daß z. B. 'triphosphorige Säure' äußerst leicht zu phosphoriger und pyrophosphoriger Säure hydrolysiert und letztere schon in eigsaurer Lösung ebenfalls zu phosphoriger Säure hydrolysiert wird:



Bei der Hydrolyse von Phosphor(III)-oxid werden stets phosphorige Säuren mit Kondensationsgraden >2 als Zwischenprodukte gebildet. Deren Reaktionsverhalten ist nun aber, wie bereits gezeigt, stark von der Temperatur

abhängig. Oberhalb *ca.* 50°C verläuft die thermische Spaltung der mittelständigen P—O—P-Bindungen bereits schneller als deren Hydrolyse und auch bei Zimmertemperatur sind solche Verbindungen instabil. Das heißt, das bei der Hydrolyse bei Temperaturen oberhalb 50°C radikalartiger Zerfall unter Oxydoreduktion der polyphosphorigen Säuren erfolgt und neben den bekannten gelb-orange gefärbten 'Phosphorsuboxiden', Phosphorwasserstoff und verschiedene Phosphorsäuren gebildet werden. Analoge Reaktionen laufen ab, wenn auch unter Kühlung ein Wasserunterschub eintritt, wie es z. B. auch beim Stehenlassen von Phosphor(III)-oxid unter Wasser an der Phasengrenzfläche erfolgt.

Für die Reaktionsenthalpie der Hydrolyse von Phosphor(III)-oxid zu phosphoriger Säure fanden wir einen Wert von $\Delta H = -100$ kcal/Mol P_4O_6 . Dieser experimentell ermittelte Wert stimmt gut mit einer berechneten Reaktionsenthalpie von $\Delta H = -115$ kcal/Mol überein.

Die Hydrolyse von Phosphor(III)-oxid muß also dann schnell genug verlaufen, wenn es möglichst fein verteilt unter Kühlung zur Reaktion gebracht wird, ohne daß unerwünschte Nebenreaktionen auftreten.

So kann reine phosphorige Säure in hochkonzentrierter Form erhalten werden, wenn kristallines Phosphor(III)-oxid unter Stickstoff oder Kohlendioxid als Schutzgas zwischen 0 und 20°C mittels eines Vibrators hochdispers verteilt mit Wasser zur Reaktion gebracht wird, obwohl die Reaktionszeit noch *ca.* 45 Minuten beträgt. Besser läßt sich die Reaktion oberhalb des Schmelzpunktes des Oxides von 23°C führen. Wird dabei eine Maximaltemperatur von 50°C nicht überschritten so reicht eine Rührgeschwindigkeit von ≥ 2000 U/min aus, um innerhalb von 5 Minuten alles Oxid in überschüssigem Wasser umzusetzen. Sogar in einer 90 prozentigen phosphorigen Säure-Lösung kann die Hydrolyse erfolgen, wodurch die Säure noch auf über 95 Prozent aufkonzentriert werden kann, ohne daß irgendwelche Verunreinigungen bemerkt werden¹⁷.

Wird jedoch in flüssiges Phosphor(III)-oxid unter starkem Rühren Wasser dosiert, so erfolgt bereits bei 25°C heftige Explosion, da sich die thermisch instabilen durch den Wassermangel nicht hydrolysierbaren Zwischenprodukte auf Grund der örtlich auftretenden starken Reaktionswärme schlagartig—unter anderem zu Phosphorwasserstoff—zersetzen.

Die gewonnenen Erkenntnisse können zur kontinuierlichen Herstellung von reiner kristalliner phosphoriger Säure wie folgt genutzt werden.

Entsprechend *Abb. 7* wird in einem temperierbaren Rührgefäß eine wässrige, *ca.* 88 prozentige phosphorig-Säure-Lösung bei etwa 45°C kontinuierlich aber getrennt mit Phosphor(III)-oxid und Wasser im Molverhältnis 1:6 beschickt und gleichzeitig wird eine *ca.* 80 prozentige phosphorige Säure, die als Mutterlauge aus der Kristallisation erhalten wird zudosiert. Nach einer mittleren Verweilzeit von *ca.* 5 Minuten wird in einem zweiten Rührgefäß noch etwa 10 Minuten nachgerührt. Mittels eines Kristallisators und Filters werden bei *ca.* 15°C kristalline phosphorige Säure und phosphorig-Säure-Mutterlauge für den Kreislauf gewonnen. Selbstverständlich kann das Verfahren auch ohne Säure Kreislauf betrieben werden, wenn die Kristallisation mittels eines Vakuumverdampfers erfolgt. Letztere Variante ist wegen der guten Löslichkeit der phosphorigen Säure in Wasser sicherlich wesentlich ökonomischer. Die Ausbeuten an phosphoriger Säure betragen

ZUR CHEMIE VON PHOSPHOR(III)-OXID

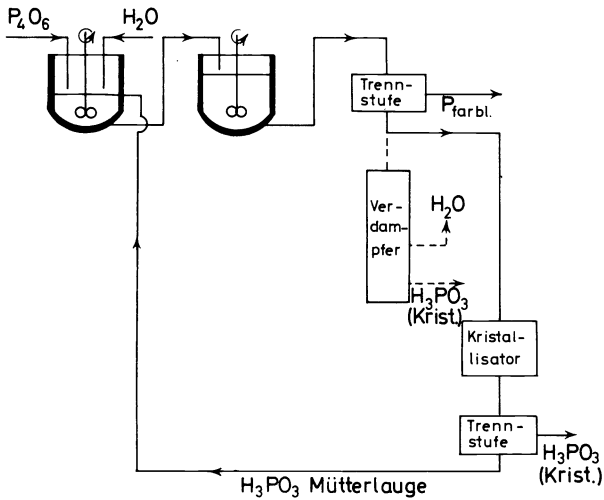


Abb. 7. Fließschema zur Herstellung von phosphoriger Säure.

100 Prozent bezogen auf Phosphor(III)-oxid und die Reinheit der Säure ist im Rahmen der Nachweisgrenzen ebenfalls 100 Prozent.

Anhand der von uns bestimmten Löslichkeit von phosphoriger Säure in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur (Tab. 6) zeigt sich, daß oberhalb 40°C die Löslichkeit um ca. den zweifachen Betrag ansteigt, wodurch die bereits genannten hohen Konzentrationen an phosphoriger Säure erreicht werden. Welche Ursachen den Löslichkeitszuwachs oberhalb 40°C bedingen, können wir z. Zt. noch nicht sagen.

Tab. 6. Löslichkeit von phosphoriger Säure in Wasser als Funktion der Temperatur und der Zuwachs bei $\Delta T = 10^\circ\text{C}$

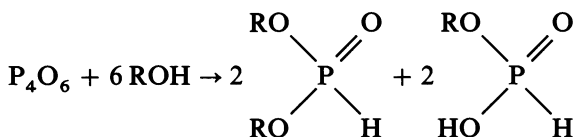
$^\circ\text{C}$	Masse % H_3PO_3	$\frac{\Delta L}{10^\circ\text{C}}$	$^\circ\text{C}$	Masse % H_3PO_3	$\frac{\Delta L}{10^\circ\text{C}}$
0	75,4		45	88,3	
10	77,3	1,9	47	90,2	
20	80,8	3,5	50	92,0	5,7
25	82,8		55	95,4	
30	83,8	3,0	60	97,8	5,8
35	85,4				
40	86,3	2,5			

REAKTION MIT ALKOHOLEN

Phosphor(III)-oxid wird von Alkohol gut benetzt und reagiert damit beim direkten Zusammengeben sofort sehr heftig. Bei der im allgemeinen unter Feuererscheinung ablaufenden Reaktion tritt zumindest teilweise Zersetzung der Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte der Alkohololyse ein. Selbst bei

vorsichtiger Reaktionsführung unter Kühlung sind Neben- bzw. Zersetzungsreaktionen nicht auszuschließen.

Eine günstigere Reaktionsführung wird erreicht, wenn zur Verteilung der auftretenden Reaktionswärme und zur Verringerung der Konzentration der Reaktionspartner das Oxid oder der Alkohol oder beide Reaktanten mit einem inerten Lösungsmittel vermischt zur Reaktion gebracht werden. Unterhalb 30°C werden so bei kontinuierlicher Zugabe z.B. eines Phosphor(III)-oxid-Benzol-Gemisches zu Alkohol stetig 6 Mol Alkohol/Mol Phosphor(III)-oxid umgesetzt. Die auftretende Reaktionsenthalpie beträgt für alle untersuchten Alkohole (s.a. Tab. 7) ca. -40 kcal/Mol P₄O₆. Nach



werden ausschließlich Dialkylphosphit und monoalkylphosphorige Säure als äquimolares Gemisch gebildet, deren Nachweis durch Dünnschichtchromatografie, IR- und NMR-Spektroskopie erfolgte. Die Bildung von Trialkylphosphit wird nicht beobachtet.

Tab. 7. Umsatzverhältnis und Reaktionsenthalpien der Alkoholyse von Phosphor(III)-oxid

ROH	Mol ROH Mol P ₄ O ₆	ΔH (kcal/Mol P ₄ O ₆)	Lösungsmittel
Methanol	6,04	-44,4	Benzol
Aethanol	5,94	-40,3	Tetrachlormethan
n-Butanol	6,05	-40,9	Benzol
tert. Butanol	5,94	-35,6	Benzol
Hexanol	6,00	—	Cyclohexen
Cyclohexanol	5,97	—	Cyclohexen
n-Decanol	5,99	-40,1	Benzol
n-Nonanol	5,96	-41,3	Benzol
Benzylalkohol	6,03	-39,2	Benzol
Phenol	5,94	—	CCl ₄

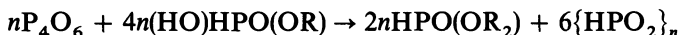
Als Reaktionsmedium für die Alkoholyse von Phosphor(III)-oxid kann auch der betreffende Diester selbst dienen, da er mit Phosphor(III)-oxid unter den gegebenen Bedingungen im Gegensatz zur monoalkylphosphorigen Säure nicht reagiert¹⁸.

Die monoalkylphosphorige Säure zeigt im inerten Lösungsmittel keine saure Funktion, und die Molmasse entspricht einer trimeren monoalkylphosphorigen Säure. Da IR-spektroskopisch keine Verschiebung der P—H-Absorptionsbande des Monoesters gegenüber der des Diesters zu beobachten ist, scheint die Verknüpfung zwischen den Molekülen der monoalkylphosphorigen Säure über die OH-Gruppe und die P=O-Gruppierung zu erfolgen. Der Verlust der sauren Funktion im organischen

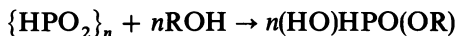
Lösungsmittel ist demzufolge auf die Bildung starker intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen.

Führt man die Reaktion zwischen Phosphor(III)-oxid und Alkohol so aus, daß unter Verwendung eines inerten Lösungsmittels der Alkohol so vorgelegtem Oxid gegeben wird, so wird bis zum Molverhältnis ROH:P₄O₆ 3:1 kontinuierlich ein farbloser Feststoff gebildet. Bei weiterer Alkoholzugabe löst sich der Feststoff wieder vollständig auf und die Endprodukte der Reaktion sind beim Verhältnis ROH:P₄O₆ = 6:1 Dialkylphosphit und monoalkylphosphorige Säure im äquimolaren Gemisch.

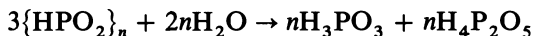
Die Analyse des Feststoffes läßt auf eine polymere phosphorige Säure [HPO₂]_x schließen. Analoge 'polyphosphorige Säure' wird auch unmittelbar bei der Reaktion zwischen Phosphor(III)-oxid und monoalkylphosphorigen Säuren bei Zimmertemperatur im inerten Lösungsmittel neben Alkylphosphit gebildet, zum Beispiel nach:



Durch Alkohol wird 'polyphosphorige Säure' zu monoalkylphosphoriger Säure abgebaut.



und die schonende Hydrolyse liefert phosphorige und pyrophosphorige Säure im Molverhältnis 1:1



Unter Feuchtigkeitsausschluß ist die stark hygroskopische, röntgenamorphe polyphosphorige Säure bei -10°C beliebig haltbar, zersetzt sich aber bereits oberhalb +10°C zusehends zu gelben Phosphorsuboxiden und Phosphorsäuren verschiedener Oxydationszahlen.

Auf Grund spektroskopischer Untersuchungen und von Molmassebestimmungen während der Alkoholyse von Phosphor(III)-oxid zeigt sich, daß bei Zugabe von Alkohol zu einer z. B. benzolischen Lösung von Phosphor(III)-oxid die Konzentration an gebildetem Dialkylphosphit stetig zunimmt und bis zum Molverhältnis ROH:P₄O₆ = 4:1 praktisch alles Phosphor(III)-oxid umgesetzt wird und sich gleichzeitig andere, P—O—P-Bindungen enthaltende z. B. 'polyphosphorige Säuren' bzw. deren Ester darstellende Zwischenprodukte bilden. Erst bei weiterer Alkoholzugabe erfolgt wieder eine Abnahme letzterer P—O—P-Verbindungen und die Konzentration an monoalkylphosphoriger Säure nimmt zu. Erfolgt die Alkoholzugabe bei leicht erhöhter Temperatur z. B. bereits bei 35°C nicht kontinuierlich oder tritt ein auch nur geringes Defizit an Alkohol gegenüber dem theoretischen Verhältnis ROH:P₄O₆ = 6:1 auf, so verfärben sich die Reaktionslösungen zusehends nach gelborange, und auch ein Teil des Dialkylphosphit wird zu Monoalkylestern von P^I-, P^{III}- und P^V-Säuren umgeestert. Den Beobachtungen wird folgendes vereinfachtes Reaktionsschema (Abb. 8) gerecht:

Primär-Reaktion: Phosphor(III)-oxid reagiert mit Alkohol zu monoalkylphosphoriger Säure und Dialkylphosphit

Konkurrenz-Reaktion: Phosphor(III)-oxid wird durch entstandene monoalkylphosphorige Säure zu 'polyphosphoriger Säure' und Dialkylphosphit solvolysiert

Sekundärreaktion: 'Polyphosphorige Säure' wird durch Alkohol zu monoalkylphosphoriger Säure abgebaut.

Folge-Reaktionen: Erfolgt der Abbau der 'polyphosphorigen Säure' nicht vollständig oder in Abhängigkeit von der Temperatur nicht ausreichend schnell, so tritt thermische Zersetzung der 'polyphosphorigen Säuren' ein und die sich bildenden Phosphor Säuren verschiedener Oxydationszahlen werden auf Kosten von Dialkylphosphit zu Monoalkylphosphorsäuren verestert.

Die Sekundärreaktion, die Alkohololyse der 'polyphosphorigen Säure' ist sowohl geschwindigkeitsbestimmend als auch richtungsbestimmend für die Gesamtreaktion. Unabhängig von der Reihenfolge des Zusammengebens von Oxid und Alkohol und auch beim gemeinsamen Zugeben in ein Reaktionsmedium, wie z. B. in Dialkylphosphit oder in ein äquimolares Gemisch aus monoalkylphosphoriger Säure und Dialkylphosphit, steht in flüssiger Phase der Abbau der thermisch empfindlichen phosphorigen Säuren stets am Abschluß der Reaktion. Zur Herstellung reiner, lagerfähiger bzw. weiterverarbeitbarer Estergemische der phosphorigen Säure ist deshalb und nicht zuletzt auch wegen der großen auftretenden Reaktionswärmen, die die Zersetzung beschleunigt, ein Alkoholüberschuß von ca. 0,2 Mol/Mol P_4O_6 erforderlich.

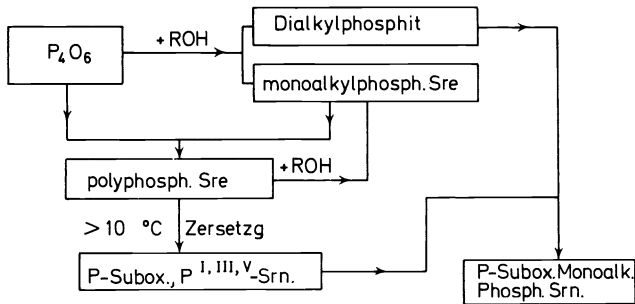
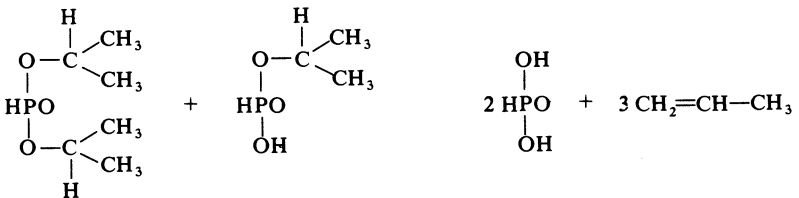


Abb. 8. Reaktionsschema für die Alkohololyse von Phosphor(III)-oxid.

Die *n*-Dialkylphosphite sind von den mono-*n*-alkylphosphorigen Säuren des Methanols bis Heptanols bei 1–2 Torr und zwischen ca. 100°C und 200°C in Abhängigkeit vom Alkohol quantitativ durch Destillation trennbar, da die monoalkylphosphorigen Säuren nicht flüchtig sind. Dialkylester sekundärer und tertiärer Alkohole unterliegen bereits bei 50°C unter dem sauren katalytischen Einfluß der Monoester Eliminierungsreaktionen unter Bildung des entsprechenden Olefines und phosphoriger Säure, z. B.



Ihre Trennung kann wie die der Estergemische langkettiger und auch substituierter Alkohole und wie die der aromatischen Ester durch Adsorptions- und Verteilungsverfahren erreicht werden. Anwendung höherer Sumpftemperaturen zur destillativen Estertrennung führt zu Dismutierungsreaktionen der monoalkylphosphorigen Säuren. So unterliegt monomethylphosphorige Säure bereits bei 150°C und 50 Torr der Dismutierung zu Dimethylphosphit und phosphoriger Säure, die mit Estern kondensierter kurzkettiger phosphoriger Säuren verunreinigt ist:



Liegt z. B. die Siedetemperatur des äquimolaren Estergemisches oberhalb der Dismutierungstemperatur der betreffenden monoalkylphosphorigen Säure und unterhalb der Zersetzungstemperatur des Dialkylphosphites von ca. 200°C, so können 66–70 Prozent des Phosphors als reines Dialkylphosphit und der Rest als technische wasserfreie phosphorige Säure gewonnen werden. Durch geringe und gezielte Wasserzugaben lassen sich in der phosphorigen Säure enthaltene kondensierte Estersäuren leicht zu phosphoriger Säure und Alkohol abbauen¹⁹.

Die praktische Anwendung der Alkoholyse von Phosphor(III)-oxid in flüssiger Phase kann nun z. B. zur Herstellung von Mono- und Diestern der phosphorigen Säure folgendermaßen erfolgen (s. Abb. 9).

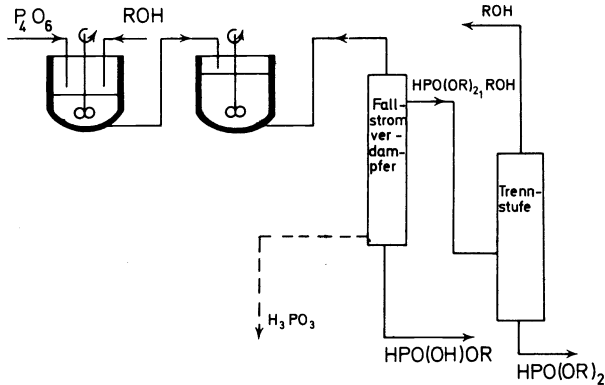


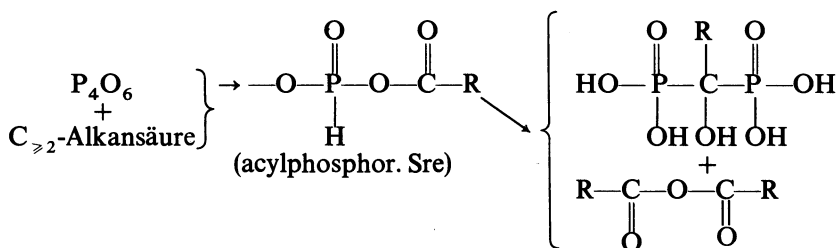
Abb. 9. Fließschema zur kontinuierlichen Umsetzung von Phosphor(III)-oxid in flüssiger Phase.

Es wird ein äquimolares Estergemisch oder auch nur Diester vorgelegt und unter Stickstoff als Schutzgas werden kontinuierlich gleichzeitig aber getrennt Alkohol und Phosphor(III)-oxid im Molverhältnis 6,2:1 zudosiert. Die auftretende Reaktionswärme wird kontinuierlich abgeführt und die Temperatur der Reaktionsmischung auf 30°C gehalten. Die dem Zulauf entsprechende Menge wird nach einer mittleren Verweilzeit von ca. fünf Minuten kontinuierlich in ein Rührgefäß für eine Verweilzeit von ca. zwei Stunden abgezogen. Der Diester wird dann entweder kontinuierlich von monoalkylphosphoriger Säure und überschüssigem Alkohol destillativ getrennt, oder unter Dismutierung des Monoesters werden bei erhöhter Verdampfertemperatur weiterer Diester und verunreinigte phosphorige Säure gewonnen. Die

phosphorige Säure wird in einem weiteren Rührgefäß entsprechend ihrer analytischen Zusammensetzung bei *ca.* 90°C mit der entsprechenden Menge Wasser qualitativ verbessert. Die Umsätze betragen bezogen auf eingesetztes Phosphor(III)-oxid 100 Prozent, bezogen auf Alkohol 97–99 Prozent.

REAKTION MIT MONOCARBONSÄUREN

Phosphor(III)-oxid reagiert mit Monocarbonsäuren exotherm zu verschiedenen acylphosphorigen Säuren, aus denen sich—außer beim Einsatz von Methansäure—Alkanhydroxydiphosphonsäuren und Alkansäureanhydride erhalten lassen²⁰.



Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Sekundärreaktionen erhöhen sich mit abnehmender Kettenlänge und steigender Konzentration derart, daß explosionsartige Umlagerung erfolgen kann. Deshalb ist auch bei diesen Reaktionen ein vorzulegender Überschuß des Reaktionspartners für das Phosphor(III)-oxid als Verdünnungs- und Transportmittel für Stoff und Wärme erforderlich.

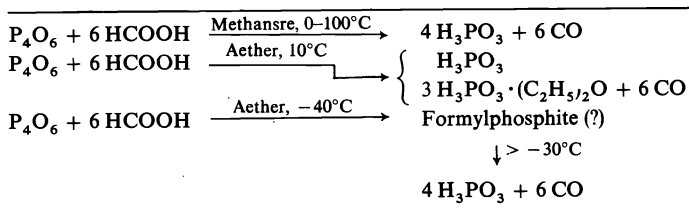
Methansäure

Bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C setzt sich Phosphor(III)-oxid mit vorgelegter Methansäure sofort und vollständig im Molverhältnis 6:1 zu phosphoriger Säure und Kohlenmonoxid um. Dazu ist erforderlich, das in der Methansäure schwer lösliche Phosphor(III)-oxid durch Rühren intensiv zu vermischen und einen Methansäureüberschuß anzuwenden. Die verbleibende Reaktionslösung besteht nach ³¹P-NMR-Spektren und anderen analytischen Methoden ausschließlich aus einer Lösung von phosphoriger Säure in Methansäure (s. a. Tab. 8). Wird hingegen die Reaktion in Äther als Lösungsmittel mit einem P₄O₆/HCOOH-Verhältnis = 6:1 bei 10°C ausgeführt, so wird neben Kohlenmonoxid ein in Äther schwer lösliches Ätherat der phosphorigen Säure erhalten. Das Phosphorig-Säure-Ätherat wird bei 45°C und 3 Torr quantitativ in Äther und phosphorige Säure gespalten, ebenso wie es sofort auch mit Wasser reagiert.

Bei –40°C erfolgt im System Phosphor(III)-oxid-Methansäure-Äther keine Kohlenmonoxid-Bildung. Dagegen scheidet sich eine viskose, bei –70°C feste Substanz ab, die sich oberhalb –30°C heftig zu Kohlenmonoxid und phosphoriger Säure zersetzt. Bisher ist es uns allerdings nicht gelungen in dieser äußerst temperatur- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanz

ZUR CHEMIE VON PHOSPHOR(III)-OXID

Tab. 8. Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Phosphor(III)-oxid mit Methansäure

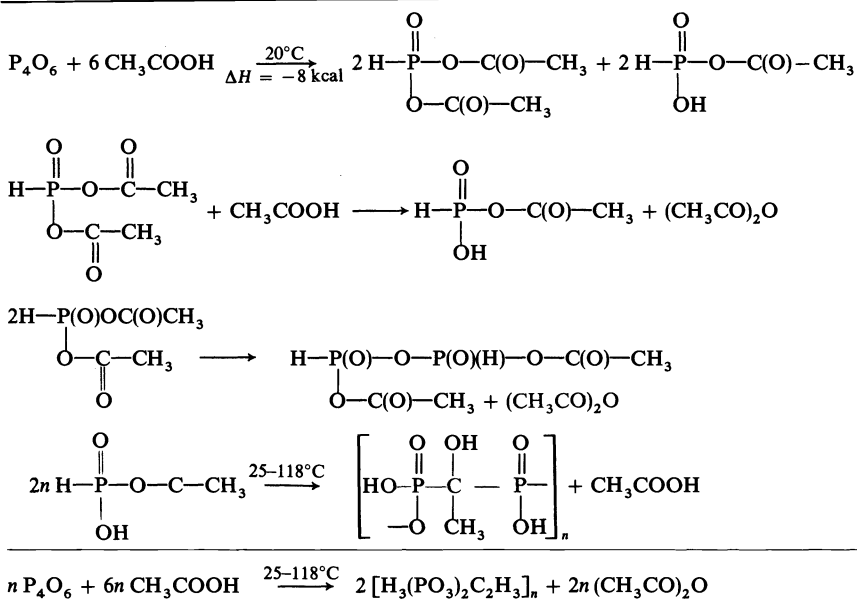


eindeutig Formylphosphite nachzuweisen, obwohl das chemische Verhalten darauf schließen läßt.

Essigsäure

In überschüssiger Essigsäure löst sich Phosphor(III)-oxid bei 20°C sofort unter Bildung von Mono- und Diacetylphosphit mit einer Reaktionsenthalpie von $\Delta H = -8 \text{ kcal/Mol } P_4O_6$. Die Acetylphosphite sind im etwa äquimolaren Gemisch als hochviskoser Feststoff erhaltbar, wenn die Reaktion in Pentan als Verdünnungsmittel im P_4O_6/CH_3COOH -Verhältnis 1:6 ausgeführt wird. Mono- und Diacetylphosphit wurden durch NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen und durch Protonentitration nachgewiesen. Triacetylphosphit tritt bei der Reaktion nicht auf. Mit überschüssiger Essigsäure setzt sich Diacetylphosphit bei 20°C zu Monoacetylphosphit und Essigsäureanhydrid um, bzw. es kondensiert Diacetylphosphit zu acyliertem Pyrophosphit und Essigsäureanhydrid (s. a. Tab. 9).

Tab. 9. Reaktionsprodukte zur Umsetzung zwischen Phosphor(III)-oxid und Essigsäure



Die Acetylphosphite hydrolysieren im Wasser äußerst leicht zu phosphoriger Säure und Essigsäure. In Essigsäure selbst sind sie gut löslich. Unterhalb -10°C sind Gemische von Mono- und Diacetylphosphit einige Zeit haltbar, können sich aber bereits oberhalb 0°C explosionsartig zu Phosphor-Kohlenstoffverbindungen umlagern. Gezielt erfolgt die quantitative Umlagerung der Acetylphosphite in überschüssiger Essigsäure zu Äthanhydroxydiphosphonsäure, einem ausgezeichneten Komplexbildner für mehrwertige Kationen. Als Funktion der Temperatur und der Konzentration ist z. B. bei einem molaren Mischungsverhältnis Acetylphosphit/Essigsäure = 1:1 bei 60°C die Umlagerung zu Äthanhydroxydiphosphonsäure bereits nach 60 Minuten quantitativ. Das Reaktionsprodukt fällt als hochviskoser Feststoff bzw. in gelöster Form in der Essigsäure vorliegend an und ist im allgemeinen zu größeren Aggregaten kondensiert und teilweise an den OH-Gruppen acyliert.

Näherungsweise ist die Umlagerung eine Reaktion 1. Ordnung. Für die Reaktionsgeschwindigkeiten ergaben sich in Abhängigkeit vom Einsatzmolverhältnis und der Temperatur Geschwindigkeitskonstanten zwischen 10^{-4} s^{-1} beim Siedepunkt der Essigsäure von 118°C und 10^{-6} s^{-1} bei 25°C (s.a. Tab. 10). Und für die Aktivierungsenergie der Umlagerungsreaktion wurde ein Wert von ca. 10 kcal/Mol erhalten.

Tab. 10. Geschwindigkeitskonstanten $k \text{ s}^{-1}$ der Umlagerung von Acetylphosphit in Essigsäure zu Äthanhydroxydiphosphonsäure

Einsatzmolverh. $\text{P}_4\text{O}_6:\text{CH}_3\text{COOH}$	Reaktionstemperatur			Aktivierungsenergie
	25°C	60°C	118°C	
1:40	7×10^{-7}	1×10^{-5}	1×10^{-4}	$E_A \sim 10 \text{ kcal/Mol}$
1:20	1×10^{-6}	1×10^{-5}	3×10^{-4}	

Den Ergebnissen zufolge eignet sich die polare Essigsäure am besten als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel bei der Umsetzung von Phosphor(III)-oxid und Essigsäure, da in ihr sowohl das Ausgangsprodukt als auch die Zwischenprodukte löslich sind und in dieser homogenen Phase eine gute molekulare Beweglichkeit der Reaktanten gegeben ist, was für die Umlagerungsreaktion von großer Bedeutung ist. Die beider Gesamtreaktion zwischen Phosphor(III)-oxid und Essigsäure zu Äthanhydroxydiphosphonsäure als Nebenprodukt entstehende Menge Essigsäureanhydrid ist abhängig vom Kondensationsgrad und vom Acylierungsgrad der Äthanhydroxydiphosphonsäure und liegt im Mittel bei ca. 1,5 Mol/Mol P_4O_6 .

Die Natriumsalze der Äthanhydroxydiphosphonsäure sowie die der kondensierten Säuren sind in bekannter Weise durch Neutralisation erhaltbar.

Insgesamt können 99 Prozent des im Phosphor(III)-oxid enthaltenen Phosphors zu Äthanhydroxydiphosphonsäure umgesetzt werden.

$\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Säuren}$

Die höheren Homologen der Essigsäure setzen sich ebenfalls leicht mit

Phosphor(III)-oxid um. Mit steigender Kettenlänge nimmt jedoch der Abbau der Phosphor(III)-oxid-Molekel zu Acylphosphiten ab, und es werden in zunehmendem Maße Acylpyrophosphate bzw. höher kondensierte acylierte phosphorige Säuren gebildet. Gleichzeitig damit wird die Umlagerung zu den entsprechenden Alkanhydroxydiphosphonsäuren erschwert.

Dennoch sind z. B. bei der Umsetzung von Propansäure mit Phosphor(III)-oxid noch bis zu 90 Prozent des Phosphors als Propanhydroxydiphosphonsäure erhaltbar, wenn das entstehende Propansäureanhydrid ständig aus dem Umlagerungsgleichgewicht entfernt wird. Der restliche Phosphor liegt im wesentlichen als nicht umgelagertes Phosphit vor.

Beim Einsatz von Hexansäure sind zwar auch noch etwa 90 Prozent des Phosphors zu Hexanhydroxydiphosphonsäure umsetzbar, aber die Reaktionszeiten erhöhen sich beispielsweise auf 4 Stunden bei 180°C, und die erforderliche Abtrennung des Hexansäureanhydrides gestaltet sich schwieriger.

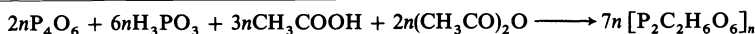
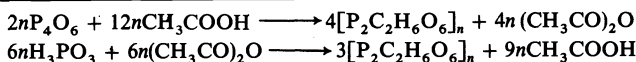
Dennoch liegen auch hier analoge Reaktionsprinzipien zu denen der Essigsäure zugrunde.

KOMBINIERTE UMSETZUNG

Bei der bekannten Reaktion zwischen phosphoriger Säure und Essigsäureanhydrid entsteht neben Äthanhydroxydiphosphonsäure Essigsäure. Wie gezeigt, setzt sich Essigsäure mit Phosphor(III)-oxid aber zu Essigsäureanhydrid und Äthanhydroxydiphosphonsäure um. Da phosphorige Säure oft als Zwangsanfalls-Produkt verschiedener Prozesse anfällt, haben wir die Möglichkeit einer kombinierten Umsetzung zwischen Phosphor(III)-oxid, phosphoriger Säure, Essigsäure und Essigsäureanhydrid untersucht (s. Tab. 11).

Der gemischten Reaktionsführung kommt entgegen, daß phosphorige Säure gut in Essigsäure löslich ist und Lösungen von Phosphor(III)-oxid in Essigsäureanhydrid bei Raumtemperatur zumindest 180 min. unverändert haltbar sind. So ist eine Flüssigdosisierung leicht zu handhaben. Selbstverständlich ist auch bei der kombinierten Umsetzung ein Überschuß, am besten der Essigsäure, als Lösungsmittel erforderlich. Die Mischung der Reaktionspartner kann auch so durchgeführt werden, daß in vorgelegtes Essigsäure-

Tab. 11. Prinzip der kombinierten Umsetzung zwischen P_4O_6 , H_3PO_3 , CH_3COOH und $(CH_3CO)_2O$



Essigsäureanhydrid-Gemisch Phosphor(III)-oxid und phosphorige Säure-Schmelze getrennt aber gleichzeitig eingetragen werden. Tab. 12 zeigt einige Reaktionsbedingungen für die kombinierte Umsetzung:

Tab. 12. Reaktionsbedingungen und Einsatzmolverhältnisse kombinierter Umsetzungen

Molverhältnisse $P_4O_6:H_3PO_3:HAc:(Ac)_2O$				Mischungstemperat. °C	Umlagerung Temper. °C Zeit h		Ausbeute ÄHDP-sre
2	1	20	0	80	120	3	99,2
1	1	10	1	80	120	3	95,8
1	2	10	2	80	120	3	96,7
1	4	6	4	80	120	1	98,1

Danach werden Ausbeuten zwischen 95–99 Prozent erhalten²¹. Um den Kondensationsgrad und den Acetylierungsgrad der gebildeten Äthanhydroxydiphosphonsäuren niedrig zu halten geschieht die Aufarbeitung der Reaktionslösungen unter speziellen Bedingungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. So ergibt sich insgesamt für die Darstellung von Äthanhydroxydiphosphonsäure unter Verwendung von Phosphor(III)-oxid als Beispiel für eine Variante der kontinuierlichen Reaktionsführung folgendes Fließschema (Abb. 10).

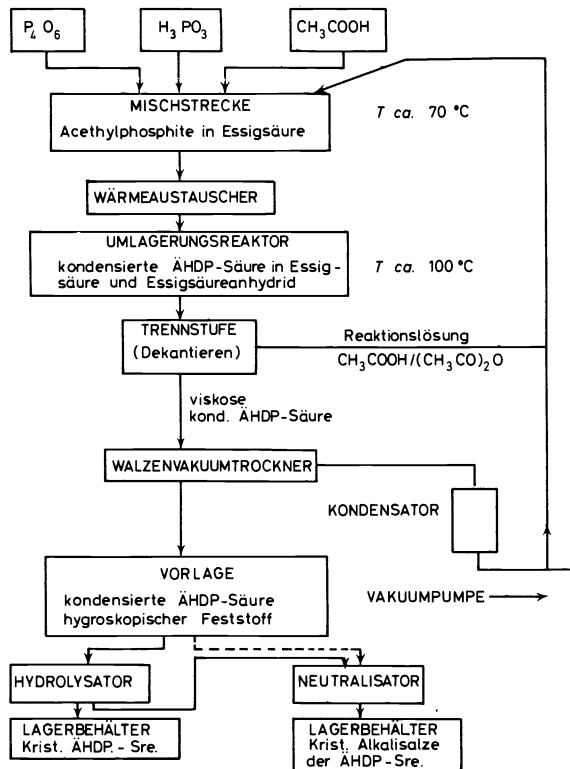


Abb. 10. Fließschema zur kontinuierlichen Herstellung von ÄHDP-Säure.

In einer Mischstrecke werden die Reaktionspartner intensiv vermischt, wobei die exotherme Bildung der Acetylphosphite eine Temperaturerhöhung auf ca. 70°C bewirkt. Zur Umlagerung wird die Temperatur zusätzliche erhöht. Danach werden die flüssigen Produkte von den viskosen Äthanhydroxydiphosphonsäure-haltigen Produkten getrennt und in den Prozeß zurückgeführt. Bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck erfolgt die Umlagerung restlicher eingeschlossener Acetylphosphite, Abspaltung von weiterem Essigsäureanhydrid und Trennung von anhaftender Essigsäure. Dabei schäumt das Äthanhydroxydiphosphonsäure-Kondensat krustig auf, wird zermahlen und nach Bedarf weiterverarbeitet.

REAKTION MIT AMINEN

Nach Thorpe und Tutton ist Phosphor(III)-oxid mit Ammoniak in Benzol oder Aether umsetzbar. Die Reaktionsprodukte sind jedoch schwer identifizierbar. Erst 1968 gelang es Scheffler aus flüssigem Ammoniak durch Reaktion mit Phosphor(III)-oxid Ammoniumphosphit, Ammonium-monoamidophosphit und Phosphorig-Säure-Diamid zu isolieren²².

Wir untersuchten Reaktionen von Phosphor(III)-oxid mit substituierten Aminen, wie aliphatische, alicyclische und aromatische Amine (Tab. 13).

Tab. 13. Umsatzverhältnisse und Reaktionsenthalpien aus Umsetzungen von Phosphor(III)-oxid mit Aminen

Amin	Einsatz	Umsatz	ΔH kcal/Mol P_4O_6
	Mol Amin Mol P_4O_6	Mol Amin Mol P_4O_6	
Piperidin	14	8	-67
Piperidin	6,03	6	-86
Diäthylamin	21	8	-70
Diäthylamin	6,05	6	-80
Di- <i>n</i> -butylamin	18	8	-66
Di-iso-butylamin	16	8	-72
<i>n</i> -Butylamin	28	8	-74
Anilin	42	8	-72
<i>p</i> -Toluidin	10	8	-72

Alle untersuchten Reaktionen sind stark exotherm und weisen Reaktionsenthalpien um $\Delta H \sim -70$ kcal/mol P_4O_6 auf. Die Reaktionsführung geschieht analog den anderen bereits beschriebenden Umsetzungen von Phosphor(III)-oxid, indem das entsprechende Amin im Überschuß vorgelegt wird und Phosphor(III)-oxid—eventuell in einem inerten Lösungsmittel gelöst—bei Temperaturen bis zu 30°C zugegeben wird. Die tatsächlich zur Umsetzung gelangenden Molverhältnisse P_4O_6 /Amin liegen bei 1:8 bzw. 1:6 und sind vom Charakter des Amins und der sich daraus ergebenden Reaktionsprodukte abhängig. So lassen sich drei Reaktionstypen angeben (Tab. 14): primäre und sekundäre aliphatische Amine ergeben äquimolare Gemische von Phosphorigsäurediamid und Phosphorigsäuremonoamid; alicyclische

Amine wie Piperidin und Morpholin ergeben Phosphorigsäurediamid, Phosphorigsäuremonoamid und geringe Mengen Phosphorigsäuretriamid und schließlich werden aromatische Amine wie Anilin und Toluidin quantitativ zu Phosphorigsäurediamiden umgesetzt²³.

Phosphorigsäuredianilid und -ditoluidid sind kristalline farblose Verbindungen, die im Gegensatz zu den aliphatischen Phosphorigsäureamiden nicht hygroskopisch sind und sich auch kaum in Wasser lösen.

Tab. 14. Umsetzungsprodukte aus Phosphor(III)-oxid mit verschiedenen Amin-Typen

Amin	Reaktionsprodukte	Ausbeuten (%)
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{NH}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \end{array} + \begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{OH} \cdot \text{NH}_2-\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \end{array}$	50 + 50
$\begin{array}{c} \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HN} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{OH} \cdot \text{NH}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2 \end{array}$	50 + 50
$\text{HN}=\text{C}_n\text{H}_{2n} \quad n \geq 4$	$\begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n}) \\ / \quad \backslash \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n}) \end{array} + \begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n}) \\ / \quad \backslash \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{OH} \cdot \text{NH}(\text{C}_n\text{H}_{2n}) \end{array} + \begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n}) \\ / \quad \backslash \\ \text{P}=\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n}) \\ \backslash \quad / \\ \text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n}) \end{array}$	40 + 55 + 5
$\text{H}_2\text{N}-\text{Ph}$	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{Ph} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{NH}-\text{Ph} \end{array} \quad (+ \text{H}_2\text{O})$	100

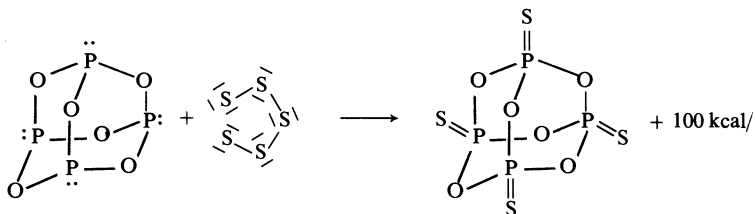
Die Phosphorigsäuremonoamide fallen im allgemeinen in kristalliner Form als Aminate an wenn zur Reaktion ein entsprechender Aminüberschuß angewandt wird. Die Aufarbeitung der im allgemeinen flüssigen Reaktionsprodukte geschieht durch extractive und andere Verteilungsverfahren bzw. durch Kristallisation. Besonders bei den Umsetzungen von Phosphor(III)-oxid mit substituierten Aminen sind noch eine ganze Reihe Fragen offen, die wir z. Zt. noch nicht endgültig beantworten können. Besonders betrifft dies die ausschließliche Bildung von aromatischen Diamiden neben Wasser, das Auftreten von alicyclischen Triamiden und den Charakter der als Aminate bezeichneten Monoamidophosphorigsäure-Produkte, die sich reversibel in unpolaren Lösungsmitteln zu Aminat bzw. Amin und Amid umwandeln lassen.

REAKTION MIT SCHWEFEL

Phosphor(III)-oxid und Schwefel sollen nach Thorpe und Tutton sowie anderen Autoren²⁴ zufolge nicht mischbar sein, aber zwischen 154 und 170°C explosionsartig reagieren. Unter den Reaktionsprodukten werden größere Mengen Phosphoroxidsulfid, $\text{P}_4\text{O}_6\text{S}_4$ gefunden. Phosphoroxidsulfid,

$P_4O_6S_4$, wird im allgemeinen nach Pernert und Brown²⁵ durch Zusammen-schmelzen von Phosphor(V)-sulfid, P_4S_{10} und Phosphor(V)-oxid, P_4O_{10} , und anschließende Destillation erhalten.

Unseren Untersuchungen zufolge ist Phosphor(III)-oxid mit geschmolzenem Schwefel ab 120°C mischbar und läßt sich vollständig und kontinuierlich zu Phosphoroxidsulfid umsetzen²⁶.



Die Reaktionsenthalpie beträgt $\Delta H = -100$ kcal/Mol P_4O_6 , und für die Bildungsenthalpie für $P_4O_6S_4$ aus den Elementen fanden wir $\Delta H_{P_4O_6S_4}^{298} = -478$ kcal/Mol.

Das aus Phosphor(III)-oxid und Schwefel hergestellte Phosphor-oxidsulfid wurde massenspektroskopisch und durch ^{31}P -NMR-Spektren identifiziert. Die kristallspezifischen röntgenografischen Daten wurden ermittelt und zeigen ein dem molekularen Phosphor(V)-oxid analoges Bild.

Bereits die Mischbarkeit von Phosphor(III)-oxid und Schwefel stellt ein Phänomen dar, das wir z. Zt. noch nicht voll erklären können. Im Reaktionsverhältnis Phosphor/Schwefel = 1:1 mischt sich handelsüblicher Schwefel mit flüssigem Phosphor(III)-oxid bei 120°C zu einer schwach getrübbten Flüssigkeit, die ohne sich zu entmischen zwischen 80 und 85°C erstarrt und als Feststoff pulverisiert werden kann. Lichtgeschützt ist die feste Mischphase unbegrenzt lagerfähig und läßt sich zwischen 95 und 100°C wieder vollständig aufschmelzen. Ein Erhitzen der Mischung auf Temperaturen oberhalb 130°C muß jedoch unbedingt vermieden werden, da sie sonst explosionsartig reagieren kann. Wird eine solche flüssige Mischung in eine zwischen 190 und 200°C gehaltene Schmelze von Phosphoroxidsulfid unter kräftiger Vermischung eingetragen, so springt die Bildungsreaktion zu Phosphoroxidsulfid im allgemeinen sofort an, kenntlich an der damit verbundenen momentanen Temperatursteigerung. Um Überhitzungen und damit ein Verdampfen von Phosphor(III)-oxid und Phosphoroxidsulfid sowie Sublimation von Schwefel zu vermeiden, ist die Reaktionswärme ständig durch Kühlung abzuführen.

Beim Abkühlen des flüssigen Reaktionsproduktes ist eine Mindestgeschwindigkeit von 6°C/min einzuhalten bis Temperaturen unterhalb 130°C erreicht sind. Bei geringeren Abkühlungsgeschwindigkeiten, z. B. 1°C/min erstarrt die Schmelze plötzlich irreversibel und das Produkt läßt sich weder bei 300°C aufschmelzen noch ist es destillierbar oder sublimierbar. Ebenso ist eine längere Verweilzeit des flüssigen Reaktionsproduktes, z.B. mehr als 2 Stunden bei 200°C mitunter Anlaß für das Erstarren, das auch schon Gerding und van Brederode²⁴ beobachteten. Wir vermuten, daß das metastabile molekulare Phosphoroxidsulfid ähnlich wie Phosphor(V)-oxid zu vernetztem hochmolekularem Phosphoroxidsulfid polymerisiert. Da

molekulares Phosphoroxidsulfid in Benzol bzw. Schwefel-kohlenstofflöslich ist, besteht eine gute Trennungsmöglichkeit.

Auch bei entsprechender Abkühlung des Reaktionsproduktes wird stets ein—wie wir annehmen polymerer—Anteil von 10–20 Prozent als in Benzol oder Schwefelkohlenstoff nicht löslicher Stoff der formalen Zusammensetzung $\{P_4O_6S_4\}_n$ gefunden.

Selbstverständlich kann man auch Phosphoroxidsulfid herstellen, indem flüssiger Schwefel vorgelegt und Phosphor(III)-oxid bis zum stöchiometrischen Verhältnis zudosiert wird. In Abhängigkeit von der gewünschten Reaktionstemperatur zwischen 140 und 190°C ist allerdings eine entsprechende Temperatur des flüssigen Schwefels vor Zugabe des Oxides erforderlich. Bei 140°C springt die Reaktion z. B. erst nach *ca.* zwei Stunden Temperungszeit an, während bei 190°C etwa 15 Min. ausreichen. Wir schließen daraus, daß eine bestimmte Minimalkonzentration an μ -Schwefel—etwa sechs Prozent—in der Schmelze vorliegen muß, um die Reaktion einzuleiten. Die entstandenen Schwefelketten werden dann durch Phosphor(III)-oxid abgebaut, wobei der erhebliche Energiegewinn der Reaktion für den entsprechenden Nachschub an μ -Schwefel sorgt.

Durch die relativ schonende systematische Anlagerung von Schwefel an die Phosphor(III)-oxid-Molekel wird praktisch das gesamte Oxid in Oxid-Sulfid umgesetzt, ohne daß nachweisbare andere Phosphor-Schwefel-Verbindungen dabei gebildet werden.

Zur Herstellung von Phosphoroxidsulfid aus Phosphor(III)-oxid und Schwefel kann im Prinzip die gleiche Reaktorordnung wie zur Herstellung von Phosphor(V)-sulfid aus Phosphor und Schwefel benutzt werden.

ZUM MECHANISMUS DES P_4O_6 -ABBAUES

Den Reaktionen von Phosphor(III)-oxid ist eine hohe negative Reaktionsenthalpie gemeinsam. Die dadurch ausgedrückte große Triebkraft der Phosphor(III)-oxid-Reaktionen macht die beobachteten hohen Reaktionsgeschwindigkeiten verständlich. Im allgemeinen werden die Phosphor(III)-oxid-Moleküle bei den Reaktionen vollständig bis zu monomeren Phosphorverbindungen abgebaut, woraus sich auch die geringe Zahl—meist nur zwei—an Reaktionsprodukten ergibt. Diese Erscheinungen sind auf die geringe Stabilität der $P^{III}-O-P^{III}$ -Bindungen zurückzuführen. Verlaufen die Reaktionen unter gleichzeitiger Oxydation, dann ist wegen der größeren Stabilität der sich bildenden $P^{III}-O-P^V$ - bzw. der P^V-O-P^V -Bindungen ein größeres Produktspektrum zu erwarten.

Aufgrund der Struktur von Phosphor(III)-oxid, die um die gesamte Molekel eine hohe Elektronendichte-Verteilung aufweist, müßte davon ausgegangen werden, daß Phosphor(III)-oxid als nucleophiler Reaktionspartner auftritt. Das beweisen die von van Wazer und anderen untersuchten Komplexaustauschreaktionen z. B. des Nickeltetracarbonyls.

Jedoch ist wegen der nicht besetzten $3d$ -Orbitale des Phosphors und der Möglichkeit zur Ausbildung von $d\pi-p\pi$ -Bindungen auch ein nucleophiler Angriff auf den Phosphor im Phosphor(III)-oxid möglich.

Alle von uns beobachteten Reaktionen von Phosphor(III)-oxid bei denen keine Oxydation des Phosphors erfolgt lassen sich einheitlich und wider-

spruchsfrei unter der Annahme eines nucleophilen Angriffes auf das Phosphoratom, also eines elektrophilen Verhaltens von Phosphor(III)-oxid erklären.

So greifen (s. *Abb. 11*) die durch OH-Gruppen charakterisierten Reaktionspartner mit dem Sauerstoffatom den Phosphor nucleophil an, provozieren damit die Spaltung der P—O—P-Bindung, das Proton der OH-Gruppe geht über an den Sauerstoff der geöffneten P—O-Bindung und die entstandene P—O—H-Gruppierung lagert sich zu der für Phosphor(III)-Verbindungen charakteristischen P—H—O-Gruppierung um, die ihrerseits stärker elektrophil ist als die ursprüngliche: PO₃-Gruppierung. Deshalb erfolgt auch hier der nächste Angriff des HO—R-Partners. Damit ist auch zu erklären, daß z. B. Triester nicht unter den Reaktionsprodukten gefunden wird.

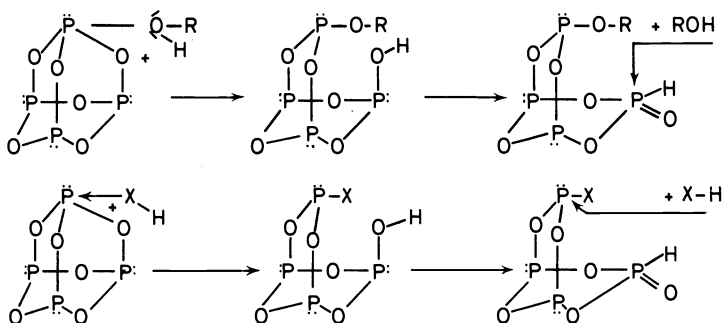
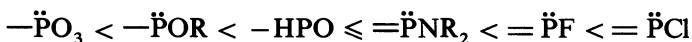


Abb. 11. Mechanismus des Angriffes auf die P₄O₆-Molekul

Bei der Reaktion mit Halogenwasserstoffen ist der erste Reaktionsschritt analog und die entstehenden H—P—O- und P—X-Gruppierungen sind für den weiteren Reaktionsverlauf entscheidend. Durch die Elektronegativität des Halogens wird der elektrophile Charakter der P—X-Gruppierung stärker als der der H—P—O-Gruppierung, sodaß der Angriff einer zweiten HX-Molekel bevorzugt an der P—X-Gruppierung erfolgt und damit auch die Voraussetzungen für die Bildung von PX₃ als eines der Endprodukte gegeben sind. Auch die Amine bilden im ersten Reaktionsschritt analoge Gruppierungen. Bei den stark basischen Aminen, wie z.B. beim Piperidin nähert sich die Elektrophilie der P—NR₂-Gruppierung derjenigen der H—P—O-Gruppierung und provoziert dadurch eine Tendenz zur Bildung von Triamiden, woraus das Auftreten von Phosphorigsäuretripiperidat erklärt wird.

Somit läßt sich möglicherweise folgende Reihe steigender Elektrophilie der substituierten Phosphor(III)-atome aufstellen:



Bei der Halogenierung von Phosphor(III)-oxid findet sicherlich ein elektrophiler Angriff der Halogenmolekel auf das Phosphoratom statt. Über einen fünfbindigen Übergangszustand bildet sich unter Aufspaltung der P—O—P-Bindung und Wanderung eines Halogenidions eine POCl- und eine PCl-Gruppierung aus.

An den Untersuchungen zur Chemie von Phosphor(III)-oxid haben entscheidenden Anteil Frau Dr Röhner, Frau Rienitz und die Herren Dr Radeck, Dr Neumann, Dr Feike, Dipl.-Chem. Riebicke, Dipl.-Chem. Fischer, Dipl.-Chem. Waldeck, Dipl.-Chem. Kollecker, Dipl.-Chem. Raasch, Dipl.-Chem. Eiserbeck und Dipl.-Chem. Baeker.

Dem VEB Stickstoffwerk Piesteritz haben wir für großzügige Unterstützung zu danken.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ A. L. Lavoisier. *Mem. Acad. Sci., Paris*, 65 (1777).
- ² T. E. Thorpe, A. E. Tutton und B. North. *J. Chem. Soc. (London)*, 57, 542, 634 (1890); 59, 1019 (1891).
- ³ C. C. Miller, *J. Chem. Soc. (London)*, 1847 (1928); 1823 (1929).
- ⁴ L. Wolf, E. Kalaehne und H. Schmäger. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 62B, 1441 (1929).
- ⁵ J. G. Riess und J. R. van Wazer. *Inorg. Chem.* 5, 178 (1966).
J. G. Riess und J. R. van Wazer. *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 5506 (1965); 88, 2166 (1966); 89, 851 (1967).
- ⁶ H. Gerding und H. von Brederode. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 61, 549 (1952);
L. R. Maxwell, L. S. Deming und S. B. Hendriks. *J. Chem. Phys.* 5, 626 (1937).
- ⁷ S. B. Hartley und J. C. Coubrey. *Nature, London*, 198, 467 (1963).
- ⁸ G. Jander, H. Wendt und H. Hecht. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 77, 698 (1944);
D. Heinz. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 347, 167 (1966).
- ⁹ B. Blaser. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 64, 614 (1931).
- ¹⁰ D. W. Muenow, O. M. Uy und J. L. Margrave. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 3459 (1970).
DDR-Pat. Nr 76007 von D. Heinz, P. Neumann und H. Crahmer (1968).
- ¹¹ *DDR-Pat. Nr 79280* von D. Heinz, H. Crahmer und P. Neumann (1969).
- ¹² D. Heinz. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 336, 137 (1965); 383, 120 (1971).
- ¹³ D. Heinz und M. Röhner. *Z. Chem.* 9, 113 (1969).
- ¹⁴ H. Grunze. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 296, 63 (1958).
- ¹⁵ F. Hossenlopp, M. McPartlin und J. P. Ebel. *Bull. Soc. Chim. France*, 2221 (1965).
DDR-Pat. Nr 80891 von D. Heinz, H. Crahmer und M. Röhner (1969).
- ¹⁶ *DDR-Pat. Nr 87572* von D. Heinz, D. Radeck und H. Crahmer (1970).
- ¹⁷ *DDR-Pat. Nr 86002* von D. Radeck, D. Heinz und H. Crahmer (1970).
- ¹⁸ *DDR-Pat. Nr 106654* von D. Heinz, S. Hochfeld, R. Kurze, D. Radeck und M. Röhner (1972).
- ¹⁹ *DDR-Pat. Nr WP co7f 169491* von D. Heinz, S. Hochfeld, R. Kurze, D. Radeck und M. Röhner (1973).
- ²⁰ K. Scheffler. *Dissertation*. TU Berlin (1968).
- ²¹ *DDR-Pat. Nr 100475* von D. Heinz, P. Neumann, D. Radeck und H. Richter (1972).
- ²² H. Gerding und H. von Brederode. *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas*, 64, 183 (1945).
- ²³ Pernert und C. W. Brown. *Chem. Engng News*, 27, 214 (1949); *US-Pat. No. 2577207*.
- ²⁴ *DDR-Pat. Nr 101368* von M. Baeker, D. Heinz, R. Kurze und D. Radeck (1972).