

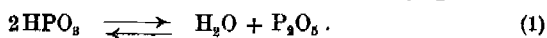
Die Rolle des Phosphorpentoxyds bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol und Äther.

Von

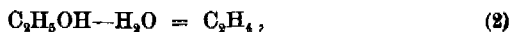
D. Balarew.

(Eingegangen am 24. Juli 1922.)

Nef¹⁾ hat gefunden, daß beim Überleiten von Alkohol- und Ätherdämpfen über auf 300—500° erhitztes Phosphor- pentoxyd unter Abspaltung von Wasser Alkylene entstehen. Ich legte mir die Frage vor: „Welche Rolle spielt das Phosphor- pentoxyd bei dieser Reaktion?“ Meine Untersuchungen über das Verhalten der Metaphosphorsäure bei höherer Tem- peratur haben gezeigt, daß diese Säure schon unter 300° disso- ziiert²⁾; sie besitzt also eine bedeutende Wasserdampfspannung:



Somit kann das Pentoxyd bei hoher Temperatur nicht mehr als stark wasserentziehendes Mittel wirken. Andererseits sprechen manche Tatsachen dafür, daß das Wasser in den Molekülen der heißen Alkoholdämpfe eine beträchtliche Dampf- spannung besitzt; somit ist es überhaupt nicht notwendig, die Anwesenheit eines wasserentziehenden Mittels für die Prozesse anzunehmen, die bei diesen Bedingungen z. B. nach den Gleichungen



verlaufen.

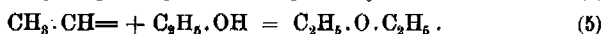
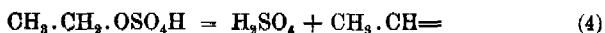
Zu diesen Tatsachen gehört die folgende: Schon Erlen- meyer³⁾ hat beim Erhitzen von Äther mit Wasser und einer Spur von Schwefelsäure im geschlossenen Rohr festgestellt, daß die Reaktion 3 umkehrbar ist, und daß bei Erhöhung der

¹⁾ Ann. Chem. 318, 219 (1901).

²⁾ Z. f. anorg. und allgem. Chem. 102, 34 (1916).

³⁾ Ann. Chem. 162, 374 (1872).

Temperatur von etwa 160 auf 230° die Richtung der Reaktion nach links geht, indem beträchtliche Mengen von Alkohol in Äther übergehen. Aus der Existenz dieses Gleichgewichts kann man schließen, daß im überhitzten Alkohol das Wasser eine Dampfspannung besitzt, die der des reinen Wassers bei der in der Röhre herrschenden Temperatur naheliegt. Viele Beobachtungen sprechen auch dafür, daß der Entstehung des Äthers eine Dissoziation unter Bildung einer Äthylidengruppe vorausgeht, und daß diese Gruppe unter bestimmten Bedingungen ein zweites Molekül Alkohol zu addieren vermag:



Liegen die Bedingungen anders, so findet diese Addition nicht statt, sondern es bildet sich Äthylen (Gleichung 6). Wir müssen annehmen, daß auch bei diesem Zerfall des Alkohols zu Äthylen



das Wasser im Alkohol eine große Dampfspannung besitzt.

Der gleiche Schluß gilt auch wahrscheinlich für den direkten Zerfall nach Gleichung (2) (entsprechend den Anschauungen von Nef).

Der Annahme dieser starken Dampfspannung in den Molekülen des Alkohols widerspricht anscheinend die Beobachtung, daß bei mäßiger Erhitzung von Alkoholdämpfen die Abspaltung von Wasser nicht mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich geht. Die Abspaltung beginnt entweder erst bei sehr hoher Temperatur, oder sie bedarf eines Katalysators, wie z. B. Phosphor-pentoxyd, um schon bei tiefer Temperatur merklich zu werden.

Daß das Phosphor-pentoxyd als Katalysator wirkt, geht daraus hervor, daß seine Masse nicht in einem molekularen Verhältnis zu der des zersetzten Alkohols steht.

So haben wir einige Vorversuche gezeigt, daß beim Leiten von Alkoholdämpfen über 4 g auf 250° erhitztes Pentoxyd nicht die äquivalente, sondern eine beliebig große Menge von Äthylen gebildet wird. In dem Rohr hinterbleibt eine wäßrige Lösung von Phosphorsäure und Äthylphosphaten, aus der man beim Erhitzen neben Äthylen, Äther und Wasser abzudestillieren vermag. Schon dieser Umstand spricht dafür, daß unter diesen

Bedingungen weder eine der hydratischen Phosphorsäuren (Meta-, Pyro- und Ortho-), noch das Pentoxyd eine wasser-
abspaltende Wirkung im engeren Sinne besitzen.

Den Verlauf der Reaktion zwischen Phosphorpentoxyd und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur kann man genau verfolgen und es war zu erwarten, daß zwischen diesem und der bei hoher Temperatur vor sich gehenden Bildung von Äthylen ein Zusammenhang bestand. Diesen festzustellen, ist der Zweck der nachstehend mitgeteilten Untersuchung.

Aus der Literatur ergibt sich, daß Phosphorpentoxyd und seine Hydrate mit Alkohol und Äther folgendermaßen reagieren:

a) Bei gewöhnlicher Temperatur addiert sich das Phosphor-
pentoxyd an Alkohol¹⁾ und Äther²⁾ nach folgenden Gleichungen:



b) Bei Temperaturen über 100° zerfallen die nach Gleichung (7) entstehenden sauren Phosphate unter Bildung von Äthylen und einer destillierbaren Flüssigkeit.

c) Äthylmetaphosphat zerfällt über 100° glatt nach der Gleichung³⁾:



d) Die sauren Ester der Phosphorsäuren bilden beim Erwärmen gewöhnlich mit überschüssigem Alkohol Äther.

Ich prüfte zuerst genauer den Gang der Reaktion zwischen Phosphorpentoxyd und Äthylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur.

Cavalier (a. a. O.) gab zu einer Mischung von Alkohol und Äther portionsweise P_2O_5 und schloß aus den dabei erhaltenen Produkten, daß eine Addition nun nach Gleichung (7) vor sich ginge. Eine Reihe von Versuchen hat mir jedoch gezeigt, daß der Additionsprozeß viel komplizierter verläuft. Bei diesen Versuchen habe ich folgendes beobachtet:

¹⁾ Cavalier, Ann. chim. phys. [7] 18, 449 (1899).

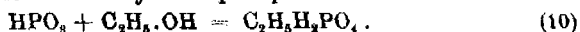
²⁾ Langfeld, Ber. 43, 1658 (1910).

³⁾ Balarew, Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 99, 791 (1917).

I. Beim allmählichen Eintragen von P_2O_5 in ein Gemisch von absolutem Alkohol und Äther bildet sich Metaphosphorsäure, die sich dann langsam in der Mischung auflöst.

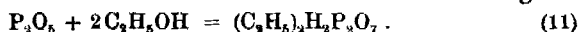
Versuch: Die unter diesen Bedingungen entstehende teigige Masse wurde auf einem Filter gesammelt, in Wasser gelöst und mit Baryt neutralisiert (Indikator, Phenolphthalein). Nach dem Trocknen ergab die amorphe Fällung 46,02 und 45,98 % Ba; berechnet für $Ba(PO_3)_2$: 46,44 % Ba.

II. Beim Auflösen von Metaphosphorsäure in absolutem Alkohol entsteht Monoäthylorthophosphat:



Versuch: Metaphosphorsäure wurde aus Orthosäure durch starkes Erhitzen hergestellt, mit absolutem Alkohol übergossen, nach 24 stündigem Stehen die alkoholische Lösung mit Baryt neutralisiert und mit dem gleichen Volumen Alkohol gefällt. Das bei 100° getrocknete Salz enthielt 50,02 % und 49,83 % Ba; berechnet für $BaC_2H_5PO_4$ 51,89 % Ba.

III. Ein intermediäres Produkt der Reaktion ist Diäthylpyrophosphat, das sich wahrscheinlich nach der Gleichung



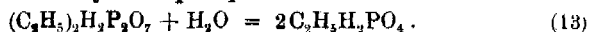
bildet.

Versuch. Das alkoholisch-ätherische Filtrat von Versuch I wurde mit Baryt neutralisiert und mit dem gleichen Volumen Alkohol von 96 % gefällt. Der getrocknete Niederschlag enthielt 41,68 %, bei einer anderen Darstellung 44,54 % Ba. Engt man das zugehörige Filtrat auf dem Wasserbade ein, so krystallisiert $Ba(C_2H_5)_2P_2O_7$ (gef. Ba 35,98 %, ber. 36,93 %). Aus der Mutterlauge scheidet sich beim Stehen das gleiche Pyrophosphat, aber in amorphem Zustande aus; gef. Ba 35,92 %.

IV. Läßt man die Lösung, die beim Versetzen von Pentoxyd mit Alkohol sich bildet, längere Zeit stehen oder erwärmt man sie, so vermindert sich die Menge des Diäthylpyrophosphats zugunsten des Monoäthylorthophosphats, wahrscheinlich nach der Gleichung:



Beim Erwärmen des Diäthylpyrophosphats mit Wasser addiert es, wie Langfeld (a. a. O.) gefunden hat, ein Mol. H_2O und geht in Monoäthylorthophosphat über:



Die bei Versuch III erhaltenen Fällungen von 41,65% und 44,54% Ba-Gehalt sind wahrscheinlich Gemische von monoäthyl-orthophosphorsäurem und diäthylpyrophosphorsäurem Barium.

Cavalier hat die Diäthylpyrophosphorsäure übersehen, weil er die Lösung der sauren Phosphorsäureester vor dem Neutralisieren mit Bariumcarbonat erwärmt; aus meinen Versuchen ergibt sich, daß dabei die sauren Ester der Orthophosphorsäure entstehen.

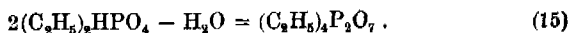
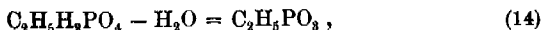
Versuche zur Feststellung, ob sich in der Addition von Alkohol nach Gleichung (12) intermediär ein Ester der Di-phosphorsäure, $(C_2H_5)_3H_3P_2O_8$, bildet, haben kein eindeutiges Ergebnis gezeitigt.

V. Bei der Reaktion zwischen P_2O_5 und Alkohol entstehen auch neutrale Ester.

Versuch. Ein Teil der nach Versuch I erhaltenen alkoholisch-ätherischen Lösung wurde mit entwässelter Soda neutralisiert, mit viel Äther vermischt, filtriert und die Lösung im Vakuum verdampft. Dabei hinterblieb ein in Wasser unlösliches neutrales Öl.

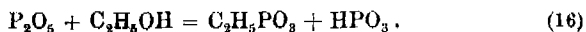
VI. Die bei der Reaktion sich bildende Metaphosphorsäure und ihr Ester entsteht zum Teil durch Umsetzung von sauren Orthophosphaten mit noch nicht in Reaktion getretenem Phosphorsäureanhydrid.

Versuch. Zu einem Gemisch von $(C_2H_5)_2HPO_4$ und $C_2H_5H_2PO_4$, das aus Phosphoroxchlorid und Alkohol gewonnen war, wurde P_2O_5 zugegeben. Dabei erhielt man Metaphosphorsäure, ihren Äthylester (löslich in Chloroform, unlöslich in Äther) und Äthylpyrophosphat. Das letztere wurde nachgewiesen, indem der Metaester durch Fällen mit Äther entfernt wurde; beim Verdunsten der chloroform-ätherischen Lösung hinterblieb ein neutrales Öl, das beim Erhitzen am Rückflußkühler auf 215° in HPO_3 , Äthylen und Triäthylphosphat¹⁾ zerfiel. Somit hatte das Pentoxyd den sauren Phosphaten Wasser entzogen nach den Gleichungen:



¹⁾ Z. f. anorg. Chem. 88, 145 (1914).

VII. Es sollte festgestellt werden, ob Phosphorpentoxyd mit Alkohol reagiert nach der Gleichung:



Versuch. Das Pentoxyd wurde in dünner Schicht ausgebreitet und Alkohol derart aufgetropft, daß jeder Tropfen auf frisches Pentoxyd fiel und schließlich dieses im Überschuß blieb. Der resultierende Teig gab an Chloroform fast keinen Metaphosphorsäureester ab.

Die Reaktion nach Gleichung (16) verläuft also nicht in meßbarer Weise.

Die Versuche I—VII beweisen, daß bei gewöhnlicher Temperatur Phosphorpentoxyd und Alkohol sich in verschiedener Weise verbinden, und daß einige der Produkte noch weiterhin Alkohol mit meßbarer Geschwindigkeit zu addieren vermögen. Die Menge der dabei stets auftretenden Metaphosphorsäure steht in keinem äquivalenten Verhältnis zu den anderen Produkten. Auch einige andere dabei beobachtete Reaktionen müssen noch unaufgeklärt gelassen werden, bis die Ester der Pyrophosphorsäure, der Polymetaphosphorsäuren und Polyphosphorsäuren genau charakterisiert sind.

Aus der zu Beginn dieser Arbeit geäußerten Ansicht über die Wasserdampfspannung in dem Alkoholmolekül muß man folgern, daß diese Dampfspannung auch bei gewöhnlicher Temperatur bereits merklich ist. Ich habe daher geprüft, ob Phosphorpentoxyd bereits bei gewöhnlicher Temperatur aus Alkohol Äthylen oder Äther zu bilden vermag.

VIII. Aus mit Eis gekühltem absoluten Alkohol entsteht durch P_2O_5 weder Äthylen noch Äther in meßbarer Menge, wie verschiedene Versuche beweisen.

Ebensowenig erhält man diese Produkte, wenn man auf einen Überschuß von Pentoxyd Alkohol auftropft.

IX. Ebenso ergebnislos verläuft der Versuch, wenn man den Alkohol vorher mit Benzin verdünnt, so daß die Menge des mit P_2O_5 in Berührung kommenden Alkohols noch kleiner ist.

X. Läßt man Alkoholdämpfe langsam zu Pentoxyd, das in einem Exsiccator enthalten ist, treten, so bildet sich gleichfalls weder Äther noch Äthylen. Das erhaltene Gemisch ist reich an Metaphosphorsäure.

Somit ist unter den von mir gewählten Bedingungen bei gewöhnlicher Temperatur keine Rede von Wasserabspaltung aus Alkohol; nur Addition findet statt.

XI. Leitet man Alkoholdämpfe über P_2O_5 , das in einem Rohr auf $120-160^\circ$ erwärmt wird, so entwickelt sich Äthylen in beliebigen Mengen, zugleich entstehen Meta-, Pyro-, Orthophosphorsäure und eine wäßrige Lösung der letzteren, und im Kühler kondensiert sich eine Mischung von Äthylphosphaten; daß dabei auch Wasser und Äther destillieren, ist bereits bei den Vorversuchen (S. 369) erwähnt.

Nef hat festgestellt, daß bei $300-500^\circ$ die Dämpfe einiger höheren Alkohole in ähnlicher Weise durch P_2O_5 zersetzt werden.

Die Reaktion zwischen Phosphorpentoxyd und Alkohol ist somit folgende:

Bei Temperaturen unter 100° addiert sich Alkohol an P_2O_5 unter Bildung von sauren Estern der Pyro-, Ortho- und vielleicht auch der Metaphosphorsäure. Bei etwas über 100° zerfällt der Alkohol, es entsteht Äthylen, das von verhältnismäßig reichlichen Mengen von Äthylphosphatdämpfen begleitet ist. Die Bildung von Äthylen hört nicht etwa auf, wenn die Hydratation des Anhydrids bis zur Metaphosphorsäure gediehen ist, sondern geht weiter, bis eine wäßrige Lösung der Ortho-Säure vorliegt. Dann beginnt die Entwicklung von Äther- und Wasserdämpfen. Je höher die Temperatur, um so geringer ist die Wasseraufnahme des P_2O_5 . Wir müssen annehmen, daß auch bei höherer Temperatur keine direkte Wasserabspaltung aus dem Alkohol vor sich gehen wird, sondern es wird ihr eine Addition zu sauren Äthylphosphaten vorausgehen. Die Unbeständigkeit dieser Ester erklärt die Bildung von Äthylen (s. 9, S. 370), die bei höherer Temperatur mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit verläuft. Zwar läßt sich diese Schlußfolgerung nicht direkt experimentell beweisen, dafür spricht aber der Umstand, daß das Äthylen, besonders bei nicht zu hoher Temperatur, von erheblichen Mengen von Äthylphosphaten begleitet ist, die sich keinesfalls aus destillierenden Hydraten des Phosphorsäureanhydrids gebildet haben können.

Mit der Steigerung der Temperatur verringert sich naturgemäß die Additionsfähigkeit von Alkohol an P_2O_5 , gerade wie das mit den für Wasser der Fall ist; trotzdem zeigen die

Nefschens Versuche, daß P_2O_5 bei $300-500^\circ$ die Aufspaltung des Alkohols bewirkt.

Bei einer unvollkommenen Wärmezersetzung der intermediär aus P_2O_5 und Alkohol entstehenden Stoffe ist die Erklärung der katalytischen Rolle des Pentoxyds einfach. Wie soll man sie aber erklären für den Temperaturbereich, in dem die Dissoziation vollständig ist, so daß sich also auch keine Verbindungen der beiden Komponenten bilden können?

Ich meine, daß man auch in diesem Falle die katalytische Wirkung in Zusammenhang mit der Verbindungsfähigkeit der beiden Stoffe setzen muß. Es bleiben doch auch im Gaszustand die Anziehungskräfte, die wir bei flüssigem Aggregatzustande beobachten, erhalten und so werden sich auch an der Oberfläche des heißen P_2O_5 die Moleküle des Alkohols anders verhalten als z. B. die von Kohlenwasserstoffen. Es bilden sich eben an der Oberfläche komplexe Systeme, die zwar keine bestimmten Verbindungen darstellen, aber eine Dampfspannung seiner Bestandteile und eine Zersetzlichkeit besitzen, die von der des reinen Alkohols verschieden sind. Das Resultat dieser Verschiedenheit ist die Zersetzung des Alkohols.

Der Einfluß der hohen Temperatur auf die P_2O_5 -Katalyse des Alkohols äußert sich dann so, daß die Menge der destillierenden Phosphorsäureester immer geringer wird; während die Affinität des P_2O_5 zum Wasser die Zersetzung erleichtert, zerfällt Metaphosphorsäure bei den genannten Temperaturen doch nur zum Teil, die hauptsächliche Wirkung des P_2O_5 beruht auch auf ihrer Verbindbarkeit mit Alkohol.

Wie verläuft nun in Wirklichkeit die Umsetzung von P_2O_5 und C_2H_5OH bei höherer Temperatur? Manche Beobachtungen sprechen dafür, daß bei gewöhnlicher Temperatur aus P_4O_{10} und Alkohol noch mehr Produkte entstehen als bisher exakt nachgewiesen werden konnten. Die Bildungen und Existenzbedingungen solcher intermediärer Verbindungen werden aber mit steigender Temperatur sich individuell ändern und es können dann solche auftreten, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig sind. Man kann daher nicht sicher behaupten, daß die bei niedriger Temperatur beobachteten sauren Äthylphosphate auch Zwischenprodukte der Reaktion bei hoher Temperatur sind.

Man muß dabei noch folgendes im Auge behalten. Der Bildung einer chemischen Verbindung gehen verschiedene physikalische Prozesse voraus, die auf der verschiedenartigen Anziehung der Moleküle und Atome der reagierenden Substanzen beruhen; jedes intermediäre System besitzt abweichende Spannungen seiner Bestandteile und eine spezifische Zersetzlichkeit. Es ist daher möglich, daß, auch wenn die Bedingungen für ein bestimmtes System gegeben sind, seiner Entstehung die mehr oder minder vollkommene Zersetzung anderer Systeme vorausgeht.

Nef hat beobachtet, daß heißes Pentoxyd auch Äthern Wasser zu entziehen vermag. Es ist anzunehmen, daß dieser Reaktion gleichfalls Additionen vorausgehen. Eigene Versuche haben mir gezeigt, daß Phosphorpentoxyd und Äthyläther sich bei gewöhnlicher Temperatur addieren, und daß diese Reaktion durch Erwärmen beschleunigt wird (Gl. 8); über 100° zerfällt der gebildete Metaester nach Gleichung (9).

Die Metaphosphorsäure und ihre Hydrate haben auch Affinität zu Wasser und Metalloxyden wie das Anhydrid. Da ist es sehr wahrscheinlich, daß diese Verbindungsfähigkeit auch gegenüber Alkoholen und Äthern zutage tritt. Dadurch erklärt sich die katalytische Wirkung der Metasäure und ihrer Hydrate bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol und Äther. Die Bildung eines Esters aus Metaphosphorsäure und Äthylalkohol habe ich experimentell bewiesen.

Über 400° kann sich die Metasäure nicht hydratisieren; ihre Reaktion ist dann rein katalytisch: man erhält beim Überleiten von Alkoholdämpfen Äthylen und Wasser.

Zusammenfassung.

Ich habe festgestellt:

1. Heiße Alkoholdämpfe haben beträchtliche Wasserdampfspannung, sie werden durch P_2O_5 katalytisch zersetzt.

2. Bei gewöhnlicher Temperatur addieren sich P_2O_5 und Alkohol. Die Reaktion ist recht kompliziert, indem dabei mindestens HPO_3 , $(C_2H_5)_{1/2}H_2P_2O_7$, $C_2H_5H_2PO_4$, $(C_2H_5)_{1/2}HPO_4$, einige neutrale Ester und vielleicht noch andere Äthylphosphate entstehen.

3. Metaphosphorsäure addiert Alkohol zu $C_2H_5H_2PO_4$.

4. P_2O_5 wirkt wasserabspaltend auf $C_2H_5H_2PO_4$ und $(C_2H_5)_2HPO_4$, so daß dabei $C_2H_5PO_3$ und $(C_2H_5)_4P_2O_7$ entstehen.

5. Die katalytische Wirkung des P_2O_5 bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol und Äther steht im Zusammenhang mit seiner Verbindungsfähigkeit mit den Alkylhydraten und Alkyloxyden.

Somit liegt hier ein Beispiel von Reaktionen vor, die je nach Umständen entweder nach stöchiometrischen Verhältnissen oder rein katalytisch verlaufen. Der Übergang von der einen zur anderen vermag uns einen Einblick in das Wesen der Katalyse zu gewähren.

Sofia, Chemisches Institut der Universität.
