

liegen mehrere, unter einander gleiche Maxima und Minima der Elasticität abhängig von den Richtungen, welche durch die äusseren Symmetrieverhältnisse solcher Krystalle ausgezeichnet sind. Ganz entsprechendes gilt für die Cohäsion in solchen Krystallen.

Die optische Elasticität zeigt ihr Maximum (oder Minimum) in der Richtung der Hauptaxe und ist am kleinsten (ev. am grössten) in den zu jener senkrechten Richtungen; das Verhältniss der beiden Werthe der Elasticität parallel und senkrecht zur Axe ist für die verschiedenen Farben ein verschiedenes. Ganz entsprechende Unterschiede weisen solche Krystalle in der Richtung der Hauptaxe und den dazu senkrechten Richtungen auf für die Absorption des Lichts, die Wärmeleitungsfähigkeit, Ausdehnung durch die Wärme, den Magnetismus.

3. Optisch zweiachsig Krystalle (rhombisches, monoclines und triclines System).

Diese Krystalle haben nach drei auf einander normalen Richtungen ungleiche Maxima oder Minima der Elasticität, deren Abhängigkeit von der Richtung in den Krystallen eine complicirte ist; nach den verschiedenen durch die Symmetrie der Krystallformen ausgezeichneten Richtungen ist Cohäsion gleichfalls stets verschieden.

Die optische Elasticität wird für jede Farbe durch ein dreiaxiges Ellipsoid bestimmt; verschiedene andere physikalische Eigenschaften haben in solchen Krystallen mitunter eine von einander abhängige, mitunter jedoch eine ganz unabhängige Lage.

Gruppe V b. Stickstoffgruppe.

Der Stickstoff, das Anfangsglied dieser Gruppe, ist bereits Seite 44 behandelt worden.

12. Phosphor.

$$P = 31.03.$$

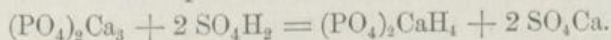
Wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff findet sich der Phosphor (von seinem Leuchten bei der langsamen Oxydation *φωσφόρος*; Lichtgeber genannt) in der Natur fast nur in Form von phosphorsäuren Salzen oder Phosphaten, am häufigsten als phosphorsaurer Kalk oder Calciumphosphat $(PO_4)_2Ca_3$ (Phosphorit, Striberit, Estramadurit), dessen grösste, meist felsige Lager sich in Südcarolina und namentlich in Florida (ca. 133 Millionen Tonnen, entdeckt 1889) befinden. Von den zahlreichen mineralischen Phosphaten seien noch genannt: Apatit $3(PO_4)_2Ca_3 + Ca(Cl,Fl)_2$, Wavellit $2(PO_4)_2Al_2 + Al_6O_6H_6 + 9H_2O$, Vivianit, $(PO_4)_2Fe''_3 + 8H_2O$, und Grünbleierz oder Pyromorphit, $3(PO_4)_2Pb_3 + PbCl_2$. Die in einigen Eisenerzen enthaltenen basischen Phosphate werden nach Verhüttung der ersteren aus den Schlacken gewonnen. Durch die Zerstörung dieser Mineralien und die Verwitterung zahlreicher phosphathaltiger

Felsen wandern die phosphorsauren Salze in den Erdboden und nehmen dort an dem Gedeihen der Pflanzen einen wesentlichen Antheil. In Samen und Körnern oft als wichtiger Bestandtheil vorhanden, gelangt der Phosphor in den thierischen Körper, wo er sich vorzugsweise in den Knochen ablagert, deren anorganische Substanz zu etwa 80 Proc. aus Calciumphosphat (neben Calciumcarbonat) besteht; ausserdem findet sich der Phosphor in der Hirn- und Nervensubstanz, im Fleisch, den Eiern u. s. w. In Folge des Stoffwechsels enthalten die thierischen Absonderungen stets Phosphate; der Harn das Ammoniumnatriumphosphat $\text{PO}_4\text{Na}(\text{NH}_4)\text{H} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

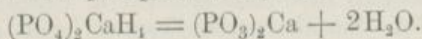
Aus dem letzteren isolirte den gewöhnlichen farblosen Phosphor zum ersten Male Brand in Hamburg 1669, indem er den Abdampfrückstand des Harns mit Sand gemischt bei sehr hoher Temperatur destillirte. Die umständliche und mit geringer Ausbeute verbundene Darstellungsmethode, sowie seine merkwürdigen Eigenschaften machten den Phosphor zu einem höchst werthvollen Präparat, bis 1769 Gahn das Calciumphosphat in den Knochen auffand, worauf schon 1771 Scheele seine Darstellung aus denselben lehrte. Im folgenden Jahre bereits zeigte Lavoisier, dass der Phosphor bei seiner Verbrennung einen Theil der Luft aufnehme und hierbei unter Gewichtszunahme in Phosphorsäureanhydrid übergehe: nicht lange hernach wurde die Phosphorsäure so formulirt, wie es noch jetzt geschieht. Den rothen Phosphor entdeckte Schrötter 1845.

Gewöhnlicher, farbloser oktaëdrischer Phosphor.

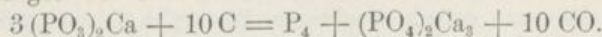
Zur Gewinnung des Phosphors dient fast ausschliesslich der phosphorsaure Kalk der Knochen. Dieselben werden entweder in besonderen Oefen zur Beseitigung der organischen Leimschubstanz gebrannt, oder man extrahirt die letztere in geschlossenen Gefässen mit überhitztem Wasser; man kann auch das Calciumphosphat mit Salzsäure ausziehen und aus der Lösung durch Kalkmilch wieder fällen. Da das auf ein oder die andere Weise vorbereitete Calciumphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ seinen Phosphorgehalt beim Glühen mit Kohlen nicht sofort abgibt, muss es zuerst in Calciummetaphosphat $(\text{PO}_3)_2\text{Ca}$ umgewandelt werden, welches diese Eigenschaft besitzt. Zu dem Zwecke behandelt man es in ausgetheerten oder mit Blei gefütterten Bottichen mit soviel arsenfreier Schwefelsäure, dass lösliches saures Phosphat entsteht:



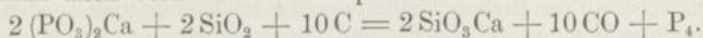
Von dem ausgeschiedenen kaum löslichen Calciumsulfat (Gyps) wird die Lösung abgehoben, bis zum spec. Gew. 1.45 eingengt, mit Holzkohlenpulver vermischt und in gusseisernen Kesseln getrocknet. Der Rückstand wird hierauf in Retorten aus feuerfestem Thon in Galerienöfen (Fig. 100), ähnlich den bei Fabrication der rauchenden Schwefelsäure benutzten, zuerst mässig erwärmt, so dass das saure Calciumphosphat in Metaphosphat übergeht:



Alsdann steigert man die Hitze bis zu heller Rothglut, so dass die beigemengte Kohle reducirend wirkt:

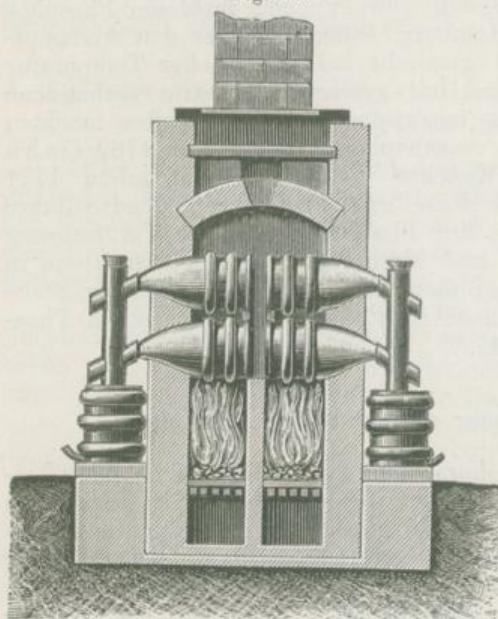


Fügt man der Mischung Quarzsand (also Kieselsäure) zu, so gewinnt man allen vorhandenen Phosphor:



Die Phosphordämpfe werden in geeigneten Vorlagen unter Wasser aufgefangen, während das Kohlenoxyd entweicht. Man reinigt den

Fig. 100.



rohen Phosphor durch Destillation aus gusseisernen Retorten, oder durch Behandlung mit Chromsäuremischung, oder Filtration durch gepulverte Knochenkohle und giesst ihn schliesslich, nachdem man ihn unter warmem Wasser geschmolzen hat, in Stangenform. Mit Hilfe eines Aspirators saugt man ihn hierzu in Glasröhren, die man in kaltes Wasser eintaucht, worauf man den zur Stange erstarrten Phosphor mit einem Eisendraht aus der Glasröhre in Wasser stösst und hierunter oder unter nicht einfrierenden Glycerinlösungen oder schwachem Weingeist aufbewahrt. Die grössten Phosphormengen werden in Lyon, sowie bei Birmingham fabricirt.

Aus Metaphosphorsäure und Metaphosphaten kann man Phosphor auch durch Erhitzen mit Aluminium auf Rothglut darstellen.

Der gewöhnliche **Phosphor** ist nach der Destillation nahezu farblos, durchsichtig und von wachsartiger Consistenz. In der Kälte wird er hart und spröde, so dass er sich zersprengen lässt. Sein spec. Gew. ist 1.83 bei 10°, sein Schmelzpunkt liegt bei 44.4° und sein Siedepunkt bei 278.3° unter 762 mm. Bewahrt man ihn im Dunkeln in einer luftleeren Röhre auf, so sublimirt er nach einiger Zeit an die Wandung in diamantglänzenden Krystallen des regulären Systems, Tetrakishexaedern, Dodekaedern u. s. w.; in solchen erhält man ihn auch bei der Krystallisation aus seinem besten Lösungsmittel, dem Schwefelkohlenstoff. In Alkohol und Aether ist er nur wenig löslich, in Wasser so gut wie gar nicht. Seine Dampfdichte (Dumas), ist noch bei 1000° = 4.4, so dass das Molecül in Gasform aus 4 Atomen besteht: P₄. Da der Phosphor sich äusserst leicht entzündet, um mit

überschüssigem Sauerstoff zu Phosphorsäure-, mit weniger zu Phosphorigsäureanhydrid zu verbrennen, muss man ihn stets unter Wasser zerschneiden, schmelzen, wiegen u. s. f. Das Abtrocknen hat bei möglichst tiefer Temperatur oder nach Abkühlen durch Betupfen, nicht aber durch Reiben mit Fliesspapier zu geschehen. Das Leuchten des Phosphors ist die Folge seiner langsamen Oxydation zu phosphoriger Säure, wobei Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniumnitrit entstehen; grössere Stücke erwärmen sich beim Liegen an der Luft so stark, dass sie schmelzen und sich entzünden (bei 60°). Sehr rasch tritt Selbstentzündung bei fein vertheiltem Phosphor ein, wie man ihn z. B. erhält, wenn man einen Tropfen seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff auf Fliesspapier bringt und dort verdunsten lässt. Dass der Phosphor in indifferenten Gasen nicht leuchtet, weil er sich in diesen nicht oxydiren kann, ist leicht verständlich; merkwürdiger ist aber, dass der Phosphor von reinem Sauerstoff auch nach monatelangem Zusammenstehen bei Temperaturen unter 20° und bei gewöhnlichem Druck nicht oxydirt wird. Vermindert man jedoch den Druck, so findet sogleich Leuchten auch im Sauerstoffgase statt, wahrscheinlich weil dann, wie bei Gegenwart von Stickstoff die Sauerstoffmoleküle O_2 sich leichter in isolirte Atome O zu dissociiren beginnen, welch' letztere nun „in statu nascendi“ energisch auf den Phosphor einwirken. Dagegen wird das Leuchten desselben durch Anwesenheit der Dämpfe von Terpentinöl oder Aether verhindert.

Die Oxydation des Phosphors erfolgt auch durch alle sauerstoffreichen Verbindungen, häufig unter energischer Reaction; daher werden Metalle, wie Gold, Silber, Kupfer aus ihren Salzlösungen abgeschieden.

Mit vielen Elementen verbindet sich der Phosphor direct, so mit den Halogenen, mit Schwefel, und bei höherer Temperatur mit Metallen.

Der Phosphor ist äusserst giftig (für den Menschen wird mitunter schon eine Dosis von 0.1 g tödtlich); als Gegengift wird Terpentinöl benutzt. Er erzeugt beim Verbrennen selbst ganz kleiner Partikelchen auf der Haut schmerzhaft und schwer heilende, gefährliche Wunden (sofortiges Auswaschen derselben mit Eau de Javelle oder verdünnter Chlorkalklösung); die in den Zündholzfabriken auftretende „Phosphornekrose“ verursacht Zerstörung der Kieferknochen.

Mit Wasserdampf verflüchtigt sich der Phosphor und leuchtet hierbei in einer vorgelegten Kühlröhre an der Stelle, wo das überdestillirende Wasser sich verdichtet und die Luft wieder Zutritt erhält, besonders im Dunkeln sehr deutlich; ausserdem sammelt er sich unter dem Wasser der Vorlage in kleinen, bald erstarrenden Tröpfchen an (Nachweis bei Vergiftungen etc.). Wirft man in einen Wasserstoffentwicklungsapparat eine Spur Phosphor, und entzündet das aus einer Messing- oder Platinspitze nach oben ausströmende Gas, so zeigt die Wasserstoffflamme einen intensiv grünen Lichtkegel.

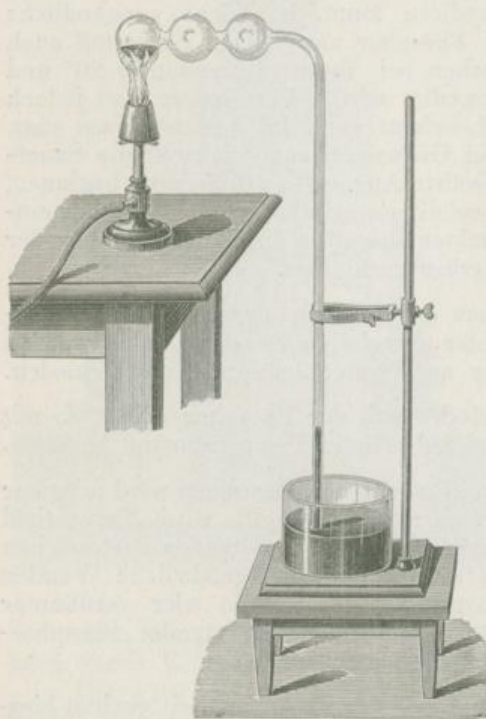
Benutzt wird der Phosphor zu Zündmassen, zur Herstellung von Phosphorsäureanhydrid, Phosphorbronze; als Rattengift; bei der Bereitung von Methyl- oder Aethyljodid u. s. f.

Rother Phosphor.

Am Lichte überzieht sich der anfänglich durchsichtige und farblose Phosphor, auch wenn er gegen Oxydation geschützt ist, mit einer tiefgelben Schicht, die bald roth bis braunroth wird. Die eigentliche Natur dieses oft beobachteten Products wurde erst 1845 durch v. Schrötter festgestellt, welcher nachwies, dass es sich dabei um nichts anderes als eine durch Einwirkung von Licht oder Wärme aus dem gewöhnlichen Phosphor entstehende allotropische Modification desselben handelt.

Diese Umwandlung erfolgt beim Erhitzen in verschlossenen eisernen

Fig. 101.



Gefässen auf 300° in kürzester Frist. Sie lässt sich leicht demonstrieren, indem man in einem starkwandigen durch Quecksilber von der Luft abgesperrten Kugelrohr gelben Phosphor vorsichtig erwärmt; zuerst wird der Luftsauerstoff verzehrt und nach kurzer Zeit nimmt man die intensiv rothe Substanz im Kugelrohr auch auf die Entfernung wahr (Fig. 101). Man kann ebenso einige erbsengrosse Stücke gewöhnlichen Phosphors in eine starkwandige, oben hakenförmig zugeschmolzene Glasröhre einschliessen und diese in einen Dampfmantel mit siedendem Diphenylamin (Sdp. 310°) einhängen. Die Umwandlung ist jedoch stets unvollständig und hängt ihre Grenze von Druck und Temperatur ab; im grösseren Maassstabe erhitzt man daher andauernd auf 230—250°. Den unverändert gebliebenen gelben Phosphor entfernt man durch Auskochen mit Natronlauge.

Der rothe Phosphor bildet ein meist mikrokrySTALLINISCHES (wahrscheinlich hexagonales), scharlach- oder carmoisinrothes Pulver vom specifischen Gewichte 2.106 bei 17°. In Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln des gelben Phosphors löst er sich nicht. Ist er vollkommen frei von jenem, so ist er geschmack- und geruchlos und wirkt nicht giftig; trocken, bleibt er an der Luft unverändert, leuchtet nicht im Dunkeln und entzündet sich erst bei 260°. Erhitzt man ihn in einer Stickstoff- oder Kohlendioxydatmosphäre bis zum Destilliren, so geht er wieder in die gelbe Modification über, was sich auch in dem obigen Kugelrohr leicht zeigen lässt. Während der gelbe Phosphor die

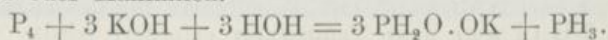
Elektricität nicht leitet, thut dieses der rothe, wenn auch nur in geringem Grade. — Mit Bleisuperoxyd verpufft der rothe Phosphor schwach beim Zusammenreiben; mit Kaliumchlorat dagegen sehr heftig; mit trockenem Kaliumchromat zusammengerieben, entzündet er sich ohne zu verpuffen; mit Salpeter verbrennt er geräuschlos beim Erwärmen. Der rothe Phosphor hat eine Umwälzung in der Zündhölzertechnik herbeigeführt. Die Masse der schwedischen Zündhölzer besteht aus 32 Thln. Kaliumchlorat, 12 Kaliumbichromat, 32 Mennige, 24 Schwefelantimon; diese Hölzer entzündeten sich auf einer hauptsächlich aus rothem Phosphor und Schwefelantimon bestehenden Reibfläche. Neuerdings ist es auch gelungen, Zündhölzer mit rothem Phosphor in der Masse selbst herzustellen, die einer besonderen Reibfläche nicht bedürfen.

Metallischer oder rhomboëdrischer Phosphor.

Erhitzt man den rothen Phosphor mit Blei im zugeschmolzenen Rohr anhaltend bis auf Rothglut, so scheidet sich der Phosphor in metallglänzenden, schwarzen, rhomboëdrischen Blättchen aus, welche man vom Blei befreit, indem man letzteres in verdünnter Salpetersäure auflöst. Diese von Hittorf entdeckte dritte Modification des Phosphors hat das spec. Gew. 2.34 bei 15.5° und geht erst bei etwa 360° wieder in gewöhnlichen Phosphor über.

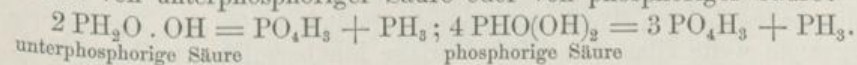
Gasförmiger Phosphorwasserstoff (Phosphin), PH_3 .

Wasserstoff und Phosphor vereinigen sich bei der Einwirkung von granulirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure auf Phosphor und ebenso entsteht Phosphorwasserstoff mit nascirendem Wasserstoff aus phosphoriger oder unterphosphoriger Säure. Am bequemsten erhält man das Phosphin PH_3 neben unterphosphorsaurem Salz durch Erwärmen von gelbem Phosphor mit concentrirten Alkalilösungen (Gengembre 1783), mit Barytwasser oder Kalkmilch.



In Folge der Beimischung von P_2H_4 ist das hierbei entweichende Gas selbstentzündlich und verbrennt an der Luft sofort mit blendender Flamme und unter Bildung ringförmiger Nebel (Fig. 102). Um die Entstehung des selbstentzündlichen P_2H_4 zu verhindern, setzt man der Kalilauge Alkohol zu. Ausserdem ist dem Phosphin, in Folge Umwandlung der Hypophosphite durch kochendes Wasser in Pyrophosphate, mehr oder weniger Wasserstoff beigemischt.

Man erhält Phosphin auch neben Phosphorsäure PO_4H_3 durch Erhitzen von unterphosphoriger Säure oder von phosphoriger Säure:



Ferner durch Zersetzung von Phosphiden, wie Phosphorcalcium mit Wasser, besser mit concentrirter Salzsäure, die den unbeständigen zuerst gebildeten flüssigen Phosphorwasserstoff (s. d.) ganz in festen P_4H_2 neben nicht entzündlichen gasförmigen PH_3 überführt.

Das noch stark verunreinigte Gas wird zweckmässig in eine gut gekühlte Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure geleitet, welche es reichlich als $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{PH}_3$ aufnimmt; beim späteren Erwärmen gibt diese Lösung den Phosphorwasserstoff in regelmässigem Strome wieder ab. Sehr bequem erhält man reinen Phosphorwasserstoff auch aus Phosphoniumjodid (s. d.) durch Zufließenlassen von conc. Kalilauge.

Der Phosphorwasserstoff PH_3 ist ein farbloses, widerlich knoblauchartig riechendes, sehr giftiges Gas. Er siedet bei ungefähr -85° , erstarrt bei -133.5° zu einer krystallinischen etwas durchscheinenden Masse, die bei -132.5° schmilzt. Wenn es keinen flüssigen Phosphorwasserstoff P_2H_4 beigemengt enthält, entzündet sich das Gas erst bei höherer Temperatur und verbrennt mit glänzender Flamme zu einem weissen Rauch von Phosphorsäure: $\text{PH}_3 + 2\text{O}_2 = \text{PO}_4\text{H}_3$.

Der elektrische Funken (zwischen Kohlenelektroden) durchschlagend, zerlegt das Gas in seine Elemente: $4\text{PH}_3 = \text{P}_4 + 6\text{H}_2$.

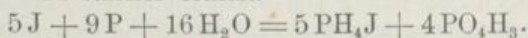
Mit Chlorgas entzündet sich dieser Phosphorwasserstoff ebenso wie die übrigen äusserst heftig, indem Chlorwasserstoff und Chlorphosphor entstehen; setzt man sein Gemenge mit Sauerstoffgas einem verminderten Druck aus, so erfolgt gleichfalls explosionsartige Entzündung. Lässt man PH_3 , durch CO_2 verdünnt, in concentrirte Silbernitratlösung eintreten, so wird die Lösung gelb und scheidet beim Verdünnen Phosphorsilber ab.

PH_3 entspricht dem Ammoniak NH_3 und besitzt auch basische Eigenschaften, freilich nur noch sehr schwache, weshalb es mit ClH , BrH und JH krystallinische, dem Salmiak analog zusammengesetzte Verbindungen gibt (z. B. $\text{PH}_3 + \text{JH} = \text{PH}_4\text{J}$). Die Gruppe (PH_4) nennt man „Phosphonium“, und PH_4J sonach Phosphoniumjodid.

Phosphoniumchlorid, PH_4Cl , entsteht in kleinen stark glänzenden Krystallen aus gleichen Volumen Phosphorwasserstoff und Chlorwasserstoff bei -30° oder bei $+14^\circ$ unter einem Druck von 20 Atmosphären: bei gewöhnlichen Druck- und Temperaturumständen ist das Chlorid jedoch bereits dissociirt (während hierzu für das analoge Ammoniumchlorid NH_4Cl sehr hohe Temperatur erfordert wird).

Phosphoniumbromid, PH_4Br . Farblose, glänzende Würfel, bei $+30^\circ$ unter Dissociation flüchtig.

Phosphoniumjodid, PH_4J . Bildet sich aus den Componenten wie auch durch Einwirkung von gasförmigem oder wässrigem JH auf Phosphor. Zu seiner Darstellung gibt man in eine Retorte mit Tubulus zu 10 Theilen gelbem Phosphor (in Schwefelkohlenstoff gelöst) langsam und unter Kühlung 17 Thle. Jod, verjagt den Schwefelkohlenstoff, indem man zuletzt Kohlendioxyd durchleitet, und lässt nun zu dem ganz schwach erwärmten Jodphosphor langsam aus einem Tropftrichter 6 Thle. Wasser zufließen, wobei ein Theil des Phosphoniumjodids in eine der Retorte vorgelegte weite Glasröhre nebst Vorlage hinübersublimirt. Gegen Ende der Operation wird stärker erhitzt.

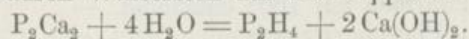


Ein Ueberschuss von Phosphor ist wegen theilweiser Umwandlung desselben in rothen Phosphor nöthig; entweichender JH wird durch vor-

gelegtes Wasser absorbiert. — Das Phosphoniumjodid bildet würfelförmige (quadratische), diamantglänzende Krystalle, die schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren und bei etwa 80° siedend. Mit viel Wasser oder Alkalilösungen zersetzt es sich in PH_3 und JH . Energisches Reductionsmittel und Ausgangsmaterial für organische Phosphorverbindungen.

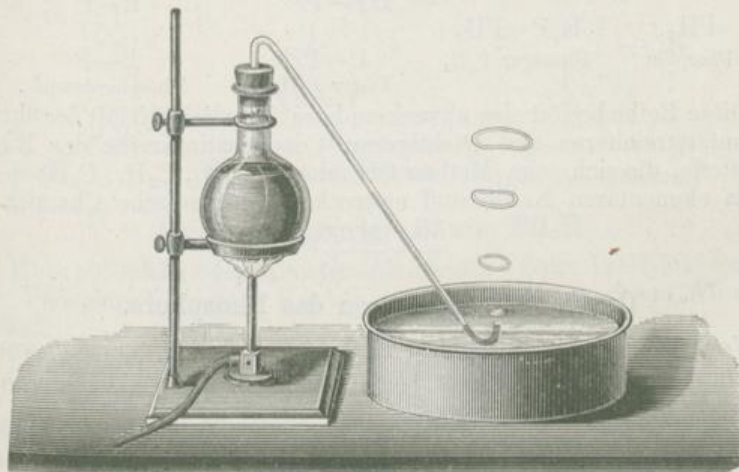
Flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4 .

Der flüssige Phosphorwasserstoff P_2H_4 (P. Thénard 1845) entsteht, wenn man Phosphorcalcium in Wasser von 60° einträgt, nachdem man vorher die Luft durch Wasserstoff aus dem Apparate verdrängt hat:



Schon bei der Bildung zersetzt sich der sehr unbeständige Körper

Fig. 102.



theilweise nach einer Gleichung, deren quantitative Verfolgung mit einer abgewogenen Flüssigkeitsmenge, die durch Belichtung zersetzt wurde, dem genannten Chemiker auch die Ermittlung seiner Zusammensetzung gestattete: $5\text{P}_2\text{H}_4 = \text{P}_4\text{H}_2 + 6\text{PH}_3$.

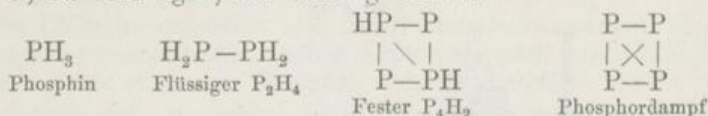
Der bei der Darstellung zugleich mit gasförmigem PH_3 unzersetzt entweichende Antheil condensirt sich in einer durch Eiswasser gekühlten und vor Luftzutritt geschützten Vorlage zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1.016 bei 16° und dem Siedepunkt $57-58^{\circ}$ unter 735 mm. Da die vorstehende Zersetzung auch in zugeschmolzenen Röhren durch Licht und Wärme bald erfolgt, lässt sich der Körper kaum länger aufbewahren. In Berührung mit Luft entzündet sich die Substanz sofort; da sie bei der Gewinnung des gasförmigen Phosphins aus Phosphorcalcium oder aus Phosphor und Kalilauge etc. diesem stets (wenn man sie nicht durch Belichtung, Hindurchleiten durch conc. Salzsäure zerstört) beigemengt ist, theilt sie demselben ihre Entzündlichkeit natürlich mit; leitet man zu Demonstrations-

zwecken solches entzündliche Phosphorwasserstoffgas in eine Schale mit Wasser, dann verbrennt jede aus dem letzteren austretende Gasblase und das Oxydationsproduct bildet bei ruhiger Luft sehr regelmässige, rotirend aufsteigende, weisse Nebelringe (Fig. 102).

Fester Phosphorwasserstoff, P_4H_2 .

Entsteht aus dem flüssigen, oder auch direct aus Phosphorealcium bei der Zersetzung mit concentrirter Salzsäure als gelbes oder gelbgrünes Pulver (Thénard, Rose), welches bei Luftabschluss gegen 175° in seine Bestandtheile zerfällt, und offenbar im Zusammenhang damit, sich an der Luft beim Erwärmen auf 160° entzündet. —

In den drei Phosphorwasserstoffen liegt eine Condensationsreihe vor, in der die Tendenz der Phosphoratome: sich zu Phosphormoleculen P_4 (s. o.) zu vereinigen, zur Geltung kommt.



Diese Reihe besitzt eine unverkennbare Aehnlichkeit mit der übrigens weit umfangreicheren und wichtigeren Condensationsreihe der Kohlenwasserstoffe, die sich vom Methan CH_4 durch C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6 u. s. w. bis zum elementaren Kohlenstoff erstreckt (s. Organische Chemie).

Oxyde und Oxysäuren des Phosphors.

Von Oxyden des Phosphors sind bisher drei untersucht worden:

Phosphoroxxydhydrat oder Oxyphosphorwasserstoff $P_4H(OH)$, sog. Phosphortrioxyd P_4O_6 , Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 oder P_4O_{10} . Die Kenntniss des erstgenannten Oxyds lässt indessen noch zu wünschen übrig. Weit mehr weiss man über die Oxysäuren, und besonders deren zum Theil sehr wichtige Salze. Man hat namentlich folgende Oxysäuren:

Unterphosphorige Säure, $P^V OH_2(OH)$ oder $P^{III}H(OH)_2$

Phosphorige Säure, $P^V OH(OH)_2$ oder $P^{III}(OH)_3$

Unterphosphorsäure, $P_2O_5H_4 = \begin{array}{c} P^{III}(OH)_2 \\ >O \\ P^V O(OH)_2 \end{array}$

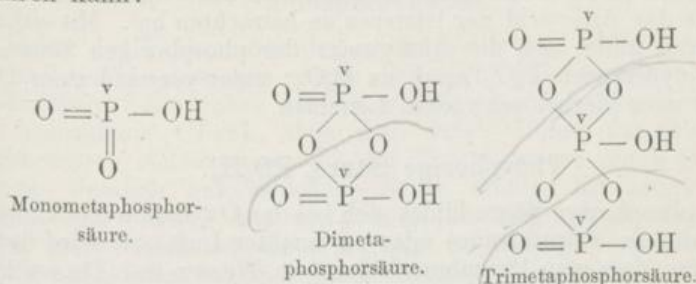
Orthophosphorsäure, $PO_4H_3 = P^V O(OH)_3$

Pyrophosphorsäure, $P_2O_7H_4 = \begin{array}{c} P^V O(OH)_2 \\ >O \\ P^V O(OH)_2 \end{array}$

Metaphosphorsäure, $[PO_3H]_n = [P^V O_2(OH)]_n$

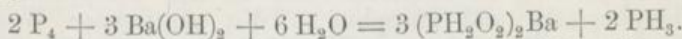
Wie man im Phosphin $P^{III}H_3$ und Phosphortrichlorid $P^{III}Cl_3$ ein „driwerthiges“ Phosphoratom anzunehmen hat, im Phosphorpentachlorid $P^V Cl_5$ und Phosphorpentafluorid $P^V F_5$ der Phosphor dagegen „fünf-

werthig“ auftritt, lassen die Beziehungen der phosphorigen Säure zum Phosphortrichlorid und ihre wenn auch nur ausnahmsweise hervortretende Eigenschaft als dreibasische Säure, sowie die Beziehungen der unterphosphorigen Säure zum Phosphin PH_3 , die Formeln mit dreiwertigem Phosphor nicht ganz ausgeschlossen scheinen; dagegen muss man in der Orthophosphorsäure und den mit ihr verwandten Hydraten auf Grund von deren Abstammung vom Phosphorpentoxyd $\text{P}^{\text{V}}_2\text{O}_5$ und Phosphorpentachlorid $\text{P}^{\text{V}}\text{Cl}_5$ bei einer rationellen Formulirung das „fünfwerthige“ Phosphoratom voraussetzen. Die verschiedenen Modificationen der metaphosphorsauren Salze sprechen für ein Auftreten dieser Säure in mehreren polymeren Modificationen, die man wohl am ehesten so formuliren kann:

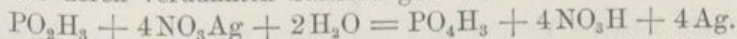


Unterphosphorige Säure, PO_2H_3 .

Hypophosphite oder unterphosphorigsaure Salze POH_2OM entstehen neben Phosphin PH_3 beim Kochen von Phosphor mit einem Alkali oder Erdalkali:



Die aus dem Baryumhypophosphit mit der nöthigen Menge Schwefelsäure entbundene einbasische unterphosphorige Säure erstarrt nach dem vorsichtigen Vertreiben des Wassers, bei schliesslich 130° , in einer Kältemischung zu einer blättrig krystallinischen Masse, welche bei $+17.4^\circ$ schmilzt. Ihr Anhydrid ist nicht bekannt. Sie zerfällt bei höherer Temperatur in Phosphorsäure und Phosphin (s. d.); durch nascirenden Wasserstoff geht sie in Phosphin über; an der Luft verwandelt sie sich in phosphorige Säure und mit Oxydationsmitteln in Phosphorsäure. Selbst ein starkes Reductionsmittel, führt sie Schwefelsäure in Schwefeldioxyd und in Schwefel über; scheidet ferner Metalle, wie Gold, Silber, Quecksilber aus deren verdünnten Salzlösungen ab:



Die unterphosphorigsauren Salze oder Hypophosphite ($\text{POH}_2\text{.OM}$) sind grösstentheils wasserlöslich und krystallisirbar; ihre Lösungen kann man bei Luftabschluss ohne Zersetzung kochen, bei Luftzutritt gehen sie aber in Phosphite über. Sie wirken wie die freie Säure reducirend.

Phosphortrioxyd, P_4O_6 .

Leitet man über gelinde erwärmten Phosphor, der sich in einer engen Glasröhre befindet, einen langsamen Luftstrom, so verbrennt der

Phosphor mit grünlicher Flamme und im kälteren Theile der Röhre setzt sich ein weisses Pulver ab, welches in Folge von mitgerissenem Phosphor selbstentzündlich ist, das man aber leicht durch Sublimation reinigen kann. Phosphortrioxyd schmilzt bei 22.5° , hat als Flüssigkeit bei 24.8° das spec. Gew. 1.9358 und siedet in einem indifferenten Gase bei 173° . Bei 400° zersetzt es sich: $5\text{P}_4\text{O}_6 = 6\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{P}_4$. Die Bestimmung der Dampfdichte führt für das Phosphortrioxyd zur Formel P_4O_6 . Frisch dargestellt bildet es eine schneeweisse Krystallmasse; beim Erstarren der geschmolzenen Verbindung entstehen zuweilen zolllange Säulen; im Licht färbt es sich bald gelb. Uebergiesst man die Substanz mit kaltem Wasser, dann wird dieselbe äusserst langsam gelöst, und die Lösung enthält phosphorige Säure, weshalb man das obige Verbrennungsproduct als das Anhydrid der letzteren zu betrachten hat. Mit eiskaltem Aethylalkohol bildet sich der Aethylester der phosphorigen Säure. An der Luft oxydirt sich P_4O_6 rasch zu P_2O_5 ; unter vermindertem Druck beobachtet man hierbei schwaches Leuchten.

Phosphorige Säure, PO_3H_3 .

Die phosphorige Säure bildet sich bei der Oxydation des Phosphors durch verdünnte Salpetersäure oder an feuchter Luft. Sie wird dadurch rein erhalten, dass man Phosphortrichlorid in Wasser löst (Davy 1812):



Wasser und Salzsäure verjagt man durch Eindampfen und schliessliches Erwärmen auf 180° , worauf die freie Säure als eine nach dem Erkalten erstarrende farblose, krystallinische, an der Luft zerfliessliche Substanz vom Schmelzpunkt 74° zurückbleibt. Bei höherer Temperatur zerfällt sie in Phosphorsäure und Phosphin (s. d.); nascirender Wasserstoff wandelt sie ganz in Phosphin um. Wie die unterphosphorige Säure, ist sie ein sehr energisches Reductionsmittel und oxydirt sich auch an der Luft, obwohl besonders in krystallisirtem Zustande nur langsam, zu Phosphorsäure.

In fast allen ihren Salzen erscheint die phosphorige Säure als zweibasische Säure: $\text{POH}(\text{OH})_2$; solche Salze haben demnach die Zusammensetzung $\text{POH}(\text{OM})_2$. Man kennt aber auch ein Natriumsalz und organische „Ester“ (wie Triäthylphosphit), entsprechend der Formel $\text{P}(\text{OM})_3$. An der Luft gehen die Phosphite allmählich in Phosphate über.

Phosphorpentoxyd oder Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5 oder P_4O_{10} .

Durch lebhafte Verbrennung des gelben wie des rothen Phosphors in trockenem Sauerstoff oder trockener Luft, bei kleineren Mengen unter einer Glasglocke, bei grösseren in einem Cylinder aus Eisenblech erhält man das Phosphorpentoxyd als lockeres, schneeartiges, weisses Pulver, welches aus einer krystallinischen (monoclinen) und amorphen Modification gemischt erscheint. Durch Destillation oder Sublimation bei 250° erhält man die krystallinische Modification für sich, während dieselbe umgekehrt beim Erhitzen auf etwa 400° in die amorphe oder glasige übergeht, welche bei noch höherer Temperatur sich wieder als

krystallinisches Oxyd verflüchtigt. Die Moleculargrösse ist noch unsicher, indessen wahrscheinlich P_4O_{10} . Aus feuchter Luft zieht das Phosphorsäureanhydrid Wasser mit grosser Energie an, indem es zu Metaphosphorsäure zerfliesst: $P_2O_5 + H_2O = 2PO_3H$; der Körper wird daher zum Trocknen von Gasen, sowie zur Wasserentziehung bei chemischen Reactionen benutzt. In Wasser löst er sich unter Zischen und starker Wärmeentwicklung zunächst gleichfalls zu Metaphosphorsäure auf, die beim Kochen in Orthophosphorsäure übergeht. Die Hygroscopicität des Phosphorsäureanhydrids macht sein Aufbewahren in luftdicht verschlossenen Gefässen nothwendig.

Phosphorsäuren.

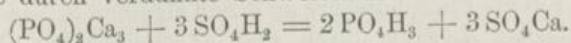
Ueber das Vorkommen der in der Natur stets in Form von Salzen auftretenden Phosphorsäure wurde beim Phosphor berichtet. Lösliche phosphorsaure Salze geben mit Silbernitrat einen eigelben Niederschlag; 1828 beobachtete Clark, dass man durch Glühen des gewöhnlichen phosphorsäuren Natrons eine von der Phosphorsäure durch ihr weisses Silbersalz deutlich unterschiedene Säure erhält. Er nannte dieselbe Pyrophosphorsäure und Gay-Lussac zeigte bald, dass die veränderte Säure auch bei Ueberführung in andere Verbindungen ihre Eigenthümlichkeiten behält. Durch Glühen der freien Phosphorsäure war eine dritte Modification derselben, die zum Unterschied von den beiden genannten wässrige Eiweisslösung coagulirte, durch Berzelius und Engelhart 1826 dargestellt worden: die spätere Metaphosphorsäure.

In einer für die theoretische Chemie bedeutsamen Arbeit zeigte Graham 1833, dass die Unterschiede zwischen diesen drei Säuren auf ihrer verschiedenen Zusammensetzung beruhen, indem dieselben einfach als verschiedene Hydrate des Phosphorsäureanhydrids aufgefasst werden können.

	Aeltere Anschauung	Neuere Formulirung
Gewöhnliche oder Orthophosphorsäure	$(P_2O_5 + 3 H_2O)$	$PO_4H_3 = \overset{v}{P}O(OH)_3$
Pyrophosphorsäure	$(P_2O_5 + 2 H_2O)$	$P_2O_7H_4 = \overset{v}{P}O(OH)_2 \overset{v}{>O} \overset{v}{P}O(OH)_2$
Metaphosphorsäure	$(P_2O_5 + H_2O)$	$PO_3H = \overset{v}{P}O_2(OH)$

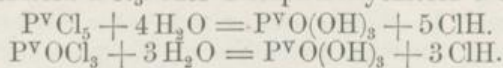
Orthophosphorsäure.

Aus ihrem Hauptvorkommen, dem Calciumphosphat, wird die Phosphorsäure durch verdünnte Schwefelsäure isolirt:



Die so im Grossen dargestellte Phosphorsäure ist freilich kalkhaltig, jedoch lassen sich salzartige Beimengungen durch Alkoholzusatz ausfällen; ein reines Präparat erhält man durch Oxydation von rothem Phosphor

(welcher dem heftig reagirenden gelben vorzuziehen ist) mit gewöhnlicher starker Salpetersäure. Aus dem Anhydrid (s. o.) beim Auflösen in heissem Wasser (hierbei intermediär zunächst Meta- aber nicht Pyrophosphorsäure). Phosphorsäure bildet sich auch beim Auflösen von Phosphorpentachlorid PCl_5 oder Phosphoroxychlorid POCl_3 in Wasser:



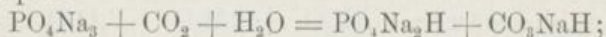
Aus Phosphorpentachlorid und Wasser könnte man die Hydroxylverbindung des fünfwerthigen Phosphors, $\text{P}^{\text{V}}(\text{OH})_5$, erwarten; dieselbe scheint jedoch ebenso unbeständig, wie z. B. die entsprechende Hydroxylverbindung des fünfwerthigen Stickstoffs, $\text{N}^{\text{V}}(\text{OH})_5$ oder diejenige des siebenwerthigen Chlors $\text{Cl}^{\text{VII}}(\text{OH})_7$ zu sein, welche man gleichfalls nur in Anhydridformen (Salpetersäure und Ueberchlorsäure) kennt.

Dampft man die erhaltenen wässrigen Lösungen der **Phosphorsäure** ein, bis der Rückstand der Formel PO_4H_3 entspricht (spec. Gew. 1.88), dann erstarrt dieselbe langsam, beim Einbringen einer schon krystallisirten Probe sofort, zu harten, vier- oder sechseckigen, zugespitzten rhombischen Prismen, welche bei 41.7° schmelzen. Die Phosphorsäure ist zerflüsslich und bildet in Wasser gelöst eine stark saure Lösung, deren Procentgehalt an PO_4H_3 sich aus ihrem specifischen Gewicht ergibt.

Gehalt wässriger Phosphorsäure bei 17.5° an Procenten PO_4H_3

Spec. Gew.	Procente	Spec. Gew.	Procente
1.765	90	1.260	40
1.646	80	1.186	30
1.535	70	1.118	20
1.429	60	1.056	10
1.340	50	1.026	5

Die Phosphorsäure ist „dreibasisch“ und bildet 3 Reihen von Salzen. Die neutralen Alkaliphosphate PO_4M_3 lösen sich in Wasser mit alkalischer Reaction; die anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Phosphate sind in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure löslich, indem sie zugleich in saure Salze übergehen. Diese Umwandlung erfolgt schon bei Einwirkung des schwachen Kohlensäureanhydrids auf neutrales Natriumphosphat:



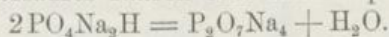
man kann daher das so entstehende gewöhnliche oder einfach saure Natriumphosphat auch durch Zusatz von Soda zu Phosphorsäurelösung, bis zur eben beginnenden alkalischen Reaction, erhalten. Das zweifach saure Natriumphosphat entsteht auf Zusatz von soviel Phosphorsäure zum vorigen Salz, dass Chlorbaryumlösung nicht mehr gefällt wird. Die sauren Phosphate erhält man auch beim Kochen von Pyro- oder Orthophosphaten mit Wasser.

Man erkennt die Phosphorsäure an ihrem eigelben Silbersalz PO_4Ag_3 , in ammoniakalischer Lösung durch den krystallinischen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat $\text{PO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) + 6\text{H}_2\text{O}$, und bei ihrem Auftreten in unlöslichen Salzen in salpetersaurer Lösung vermittelst molybdänsauren Ammoniaks. Eiweisslösung coagulirt sie nicht.

Zu ihrer quantitativen Bestimmung dienen die beiden obigen Reactionen, oder die volumetrische Messung mit einer Uranacetatlösung von bekanntem Werthe. Auch die Pyro- und Metaphosphorsäure mit ihren Salzen, ferner phosphorige und unterphosphorige Säure, sowie den Phosphor, bestimmt man quantitativ, nachdem man sie zuvor in Phosphorsäure übergeführt hat.

Pyrophosphorsäure, $P_2O_5H_4$.

Erhitzt man freie Orthophosphorsäure auf 215^0 , so geht sie fast vollständig in Pyrophosphorsäure $P_2O_5H_4$ über; das gewöhnliche Natriumphosphat gibt gleichfalls beim gelinden Glühen rasch Wasser ab und geht in pyrophosphorsaures Natron oder Natriumphosphat über:



Aus diesem lässt sich das Bleipyrophosphat und durch dessen Zerlegung mit Schwefelwasserstoff eine wässrige Lösung von Pyrophosphorsäure gewinnen. In der Kälte erhält sich dieselbe lange unverändert, beim Aufkochen dagegen geht sie rasch in eine solche von Orthophosphorsäure über; sie verhält sich mithin wie ein Anhydrid derselben (s. o. die Formel). Die aus reiner Orthophosphorsäure durch Erhitzen resultirende Pyrophosphorsäure bildet eine glasige Masse oder undeutliche Krystalle.

Die Pyrophosphorsäure ist „4basisch“ gibt jedoch nur 2 Reihen von Salzen, z. B. $P_2O_5Na_2H_2$; mit Ausnahme der Alkalisalze sind die Pyrophosphate in Wasser unlöslich, und werden nicht durch das Kochen damit, sondern erst mit Säuren, in Orthophosphate übergeführt. Während die letzteren, die Orthophosphate, vollkommen harmlos sind, erweisen sich die Pyrophosphate als äusserst giftig (auch die Metaphosphate sind von schwach giftiger Wirkung). — Silbernitrat gibt ein weisses Silber-salz $P_2O_5Ag_4$, mit Molybdänsäure erhält man keinen Niederschlag, wie bei Orthophosphorsäure. Eiweisslösung wird weder durch PO_4H_3 , noch durch $P_2O_5H_4$ coagulirt.

Metaphosphorsäure, $(PO_3H)_n$.

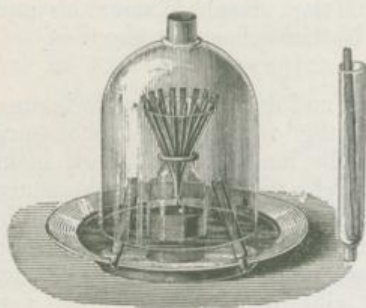
Bildet sich beim Auflösen von Phosphorsäureanhydrid in kaltem Wasser oder beim starken Erhitzen von Ortho- und Pyrophosphorsäure, bis kein Wasser mehr entweicht. Die glasartig erstarrte zerfliessliche Masse hat den Namen glasige oder eisartige Phosphorsäure (Acidum phosphoricum glaciale). Erst bei starker Rothglut verflüchtigt sich die Metaphosphorsäure, deren Molecularformel jedenfalls ein Vielfaches der empirischen Formel PO_3H ist, und treibt daher die starke Schwefelsäure in der Glühhitze aus ihren Salzen aus. Die wässrige Lösung der freien Säure coagulirt selbst in Spuren Eiweiss und erzeugt in den Lösungen von Chlorcalcium oder Chlorbaryum weisse Niederschläge, was Ortho- und Pyrophosphorsäure nicht thun. Beim Stehen wandelt sich die Lösung langsam, beim Aufkochen rasch in eine solche von Orthophosphorsäure um. — Die metaphosphorsauren Salze oder Metaphosphate erhält man leicht durch Glühen der zweifach sauren Phosphate z. B. $PO_4NaH_2 = PO_3Na + H_2O$.

Die Metaphosphate existiren in mehreren, nicht durch ihre procentische Zusammensetzung, aber durch ihre Moleculargrösse sich unterscheidenden und daher polymeren Modificationen; die löslichen geben keinen Niederschlag mit Magnesiumsulfat in ammoniakalischer Lösung und gehen beim Kochen mit Wasser in saure Orthophosphate über.

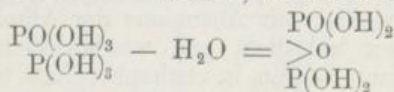
Unterphosphorsäure, $P_2O_6H_4$.

Bei der langsamen Oxydation einer Anzahl von Phosphorstangen, (Fig. 103), die man in beiderseits offene Glasröhren schiebt und auf

Fig. 103.



einem Trichter in einen feuchten, nur wenig mit der Luft communicirenden Raum bringt, tropft in eine untergestellte Flasche eine syrupöse Lösung, welche ausser der phosphorigen Säure und Phosphorsäure noch die sogenannte Unterphosphorsäure (Salzer 1877) enthält. Ihrem Verhalten und ihrer Zusammensetzung nach kann man diese Unterphosphorsäure als ein gemischtes Anhydrid der beiden ersteren Säuren (in die sie auch unter Wasseraufnahme zerfällt) betrachten:



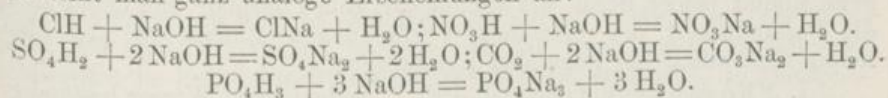
Zur Gewinnung der Unterphosphorsäure theilt man die Lösung in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen mit Natronhydrat und dampft nach dem Vermischen ein, worauf das schwerlösliche (in 45 Theilen Wasser) saure unterphosphorsaure Natron (Dinatriumsubphosphat) $P_2O_6Na_2Na_2 + 6H_2O$; durch directes Eintropfenlassen der obigen Oxydationsproducte in 25-procentige Natriumacetatlösung erhält man dasselbe Salz. Dessen Lösung versetzt man mit Bleiacetat, worauf das Bleisalz $P_2O_6Pb_2$ ausfällt, welches man in Wasser suspendirt, um es mittelst SH_2 in die freie Säure überzuführen. Diese Lösung ist luftbeständig und kann, wenn verdünnt, unzersetzt gekocht, sowie auch bei Zimmertemperatur unter der Luftpumpe über Chlorecalcium stark eingedunstet werden, worauf sich rectanguläre zerfliessliche Tafeln des Hydrats $P_2O_6H_4 + 2H_2O$ ausscheiden (Smp. 62°) und zuletzt das krystallinische Hydrat $P_2O_6H_4$ (Smp. 70°). Erhitzt man gelöste Unterphosphorsäure mit Schwefelsäure oder Salzsäure, sowie bei grösserer Concentration für sich, dann geht sie unter Wasseraufnahme in Phosphorsäure neben phosphoriger Säure über. Das trockene Hydrat $P_2O_6H_4$ zerfällt gegen 70° unter lebhafter Wärmeentwicklung in phosphorige und Metaphosphorsäure.]

Aequivalenz, Basicität, Säurigkeit.

Sobald man mehrere Säuren oder Basen in Bezug auf ihr chemisches Verhalten unter einander vergleicht, wird der Begriff der Aequivalenz (Gleichwerthigkeit), der auch bei den Elementaratomen selbst eine Rolle spielt, von besonderem Interesse. Ein Chloratom ist äquivalent einem Wasserstoffatom. Sauerstoff- oder Schwefelatome sind dagegen äquivalent zwei Wasserstoffatomen; ein Stickstoff- oder Phosphoratom

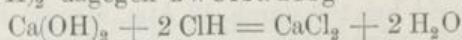
ist äquivalent drei Wasserstoffatomen u. s. w. (ClH , OH_2 , SH_2 , NH_3 , PH_3). Die Bindungsfähigkeit der Elementaratome ist mithin eine sehr wechselnde.

Vergleicht man das salzbildende Vermögen verschiedener Säuren, so trifft man ganz analoge Erscheinungen an:



Während ein Molecül Salzsäure (oder Salpetersäure) durch ein Molecül Natriumoxydhydrat „gesättigt“ oder „neutralisirt“ wird, bedarf es zur Bildung eines neutralen Salzes für jedes Molecül der Schwefelsäure oder Kohlensäure zweier, für die Phosphorsäure sogar dreier Molecüle NaOH . Entsprechend ihrer Fähigkeit, sich mit einem, zwei oder drei Molecülen einer Base, wie NaOH unter Salzbildung zu vereinigen, bezeichnet man die Salzsäure und Salpetersäure als „einbasische Säuren“, die Schwefelsäure und Kohlensäure als „zweibasische Säuren“, die Phosphorsäure als eine „dreibasische Säure“. Desgleichen ist die Pyrophosphorsäure $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$ eine vierbasische Säure, indem sie 4 durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome besitzt; die Ueberjodsäure JO_6H_5 ist fünfbasisch; die Mellithsäure $\text{C}_{12}\text{O}_{12}\text{H}_6$, eine organische Säure, ist sechsbasisch. Unter einander äquivalent sind alle einbasischen Säuren, ferner alle zweibasischen u. s. f. Ein Molecül einer zweibasischen Säure ist äquivalent zwei Molecülen einer einbasischen. Es leiten sich indessen von solchen mehrbasischen Säuren Salze auch in der Art ab, dass nicht alle überhaupt vertretbaren Wasserstoffatome durch Metalle wirklich ersetzt sind, sondern nur ein Theil derselben. Solche Salze werden als saure bezeichnet, da in ihnen die Säure nicht vollständig gesättigt, deren charakteristische Eigenschaften (Reaction, Geschmack, etc.) also noch theilweise vorhanden sind.

Bei den elektropositiven Oxydhydraten der Metalle, den Basen, stösst man auf völlig entsprechende Verhältnisse, wie bei den Säuren. Hiernach ist das Natronhydrat NaOH eine einsäurige Base, das Kalkhydrat Ca(OH)_2 dagegen zweisäurig



u. s. f. Wenn eine mehrsäurige Base in Folge unzureichenden Säurezusatzes nicht völlig neutralisirt wird, dann erhält man, im Gegensatz zu den sauren Salzen, die basischen Salze.

Werden die Wasserstoffatome eines mehrbasischen Säurehydrats durch verschiedenartige Metallatome ersetzt, so entstehen „Doppelsalze“; dasselbe ist der Fall bei einer solchen gemischten Vertretung der Wasserstoffatome eines Basenhydrats durch verschiedene Säurereste.

Alle diese Beziehungen sucht man mit Hilfe der rationellen oder Constitutions-Formeln, und somit durch die verschiedene Werthigkeit der Elementaratome zu erklären. Die Werthigkeitstheorie und die auf ihr beruhenden Constitutionsformeln sind sogar durch die obigen That-sachen erst mit ins Leben gerufen worden. Es war somit von grossem Einfluss auf die Entwicklung der theoretischen Anschauungen, dass Graham 1833 die wechselnde Basicität der Säuren beim Studium der Phosphorsäure entdeckte (vgl. oben S. 227).

Halogenverbindungen des Phosphors.

Dieselben entstehen mit grösster Leichtigkeit durch directe Vereinigung der beiden Elemente; mit steigendem Atomgewicht der Halogene nimmt jedoch deren Verwandtschaft zum Phosphor und damit auch die Beständigkeit der einzelnen Verbindungen stufenweise ab. Man kennt namentlich die folgenden Substanzen:

- I. Phosphortrifluorid, PFl_3 . Selbst gegen Wasser beständig.
Phosphorpentafluorid, PFl_5 . Im Gaszustande beständig.
- II. Phosphortrichlorid, PCl_3 . Unzersetzt flüchtig.
Phosphorpentachlorid, PCl_5 . Dissociirbar.
- III. Phosphortribromid, PBr_3 . Unzersetzt flüchtig.
Phosphorpentabromid, PBr_5 . Verliert Br_2 bei 100° .
- IV. Phosphordijodid, PJ_4 . Entspricht dem flüssigen P_2H_4 .
Phosphortrijodid, PJ_3 . Nicht unzersetzt flüchtig.

Phosphortrifluorid, PFl_3 .

Aus Kupferphosphür und Bleifluorid (Moissan), durch Zufließenlassen von Arsen-trifluorid AsFl_3 zu Phosphortrichlorid PCl_3 ($\text{AsFl}_3 + \text{PCl}_3 = \text{AsCl}_3 + \text{PFl}_3$) oder durch Erhitzen von Phosphortribromid mit Fluorzink (aus Zinkoxyd und Fluorwasserstoff). Farbloses Gas, welches bei -10° durch 40 Atm. Druck zu einer Flüssigkeit condensirt wird, die Glas bei niederer Temperatur nicht angreift. Es raucht nicht an der Luft und wird im Gegensatz zu den anderen, weit unbeständigeren Halogenverbindungen des Phosphors von Wasser nur sehr allmählich unter Bildung von phosphoriger Säure aufgenommen. Erhitzt man das Gas in einem Glasgefäss, so vermindert sich sein Volum um ein Viertel und es entsteht Fluorsilicium ($4\text{PFl}_3 + 3\text{SiO}_2 = 2\text{P}_2\text{O}_3 + 3\text{SiFl}_4$).

Phosphorpentafluorid, PFl_5 .

Entsteht nach Thorpe unter heftiger Wechselwirkung aus Arsen-trifluorid und Phosphorpentachlorid ($3\text{PCl}_5 + 5\text{AsFl}_3 = 5\text{AsCl}_3 + 3\text{PFl}_5$). Farbloses Gas, dessen Dichte (Gef. 4.49) der Molecularformel PFl_5 entspricht (Ber. 4.40). Im Cailletet'schen Apparat verflüssigt sich das Phosphorpentafluorid bei 16° durch 46 Atm. Druck. Es riecht stechend, raucht an der Luft, wird durch Wasser zu Phosphorsäure und Fluorwasserstoff zerlegt ($\text{PFl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{PO}_4\text{H}_3 + 5\text{FlH}$) und greift Glas nur langsam an. Durch den Inductionsfunken wird das Glas in Phosphortrifluorid PFl_3 und Fluor Fl_2 zerlegt, welches letztere das Glas sofort angreift.

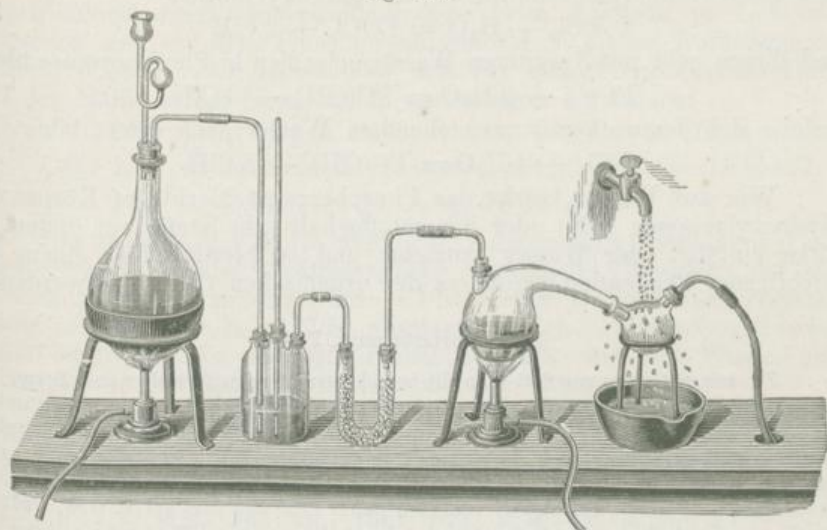
Phosphortrichlorid, PCl_3 .

Chlor vereinigt sich unter lebhafter Feuererscheinung mit gewöhnlichem Phosphor je nach den Mengenverhältnissen beider Körper zu Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid. Um das Trichlorid darzustellen, leitet man gut getrocknetes Chlorgas über amorphen Phosphor, den man in einer Retorte erwärmt (Fig. 104), lässt das Destillat zur Beseitigung von mitgebildetem Pentachlorid während einiger Tage mit gelbem Phosphor stehen und rectificirt sodann. Der Körper, welcher zuerst aus P und HgCl_2 von Gay-Lussac und Thénard 1808 er-

halten wurde, bildet eine leichtbewegliche, wasserhelle, an der feuchten Luft stark rauchende und zu Thränen reizende Flüssigkeit. Erstarrt bei -112° ; Siedepunkt 76° ; specif. Gewicht bei $0^{\circ} = 1.612$.

Das Phosphortrichlorid mischt sich mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und ist seinerseits ein gutes Lösungsmittel für Phosphor, Jod etc. Mit Wasser zersetzt sich das Trichlorid zuerst langsam, schliesslich in Folge der freiwerdenden Wärme energisch, zu phospho-

Fig. 104.

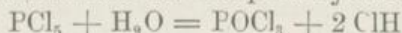


riger Säure PO_3H_3 und 3ClH . Es findet als Reagenz häufig Verwendung. Unter Sauerstoffaufnahme geht es langsam und theilweise in POCl_3 über.

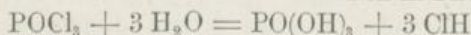
Phosphorpentachlorid, PCl_5 .

Zur Darstellung des 1810 von Davy entdeckten Phosphorpentachlorids leitet man durch ein genügend weites Glasrohr Chlor zu Phosphor, der zweckmässig in CS_2 gelöst ist, wobei zunächst das Trichlorid entsteht und sodann das Pentachlorid krystallinisch sich ausscheidet. Das Phosphorpentachlorid bildet eine weisse bis blassgelbe krystallinische Masse oder rhombische Tafeln. Es beginnt bei 100° zu sublimiren und schmilzt unter verstärktem Druck bei 148° . Unter gewöhnlichem Druck siedet es bei annähernd gleicher Temperatur, dissociirt sich aber dabei theilweise nach der Gleichung: $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$, wie dieses die Dampfdichte anzeigt. Bei höherer Temperatur nimmt die Dissociation zu und ist bei etwa 300° vollständig, indem die Dampfdichte hier nur noch 3.6 beträgt, während die Formel PCl_5 die Dichte 7.2 verlangt. Durch Beimischen von Phosphortrichlorid lässt sich die Dissociation jedoch verhindern: man erhält dann ein Gas, welches bei 160 – 170° fast nur aus Moleculen von Pentachlorid und Trichlorid besteht. Das Charak-

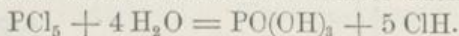
teristische einer jeden Dissociation ist, dass die durch das Erwärmen getrennten Bestandtheile sich bei der Abkühlung wieder vereinigen, indem die Erwärmung die einzige Ursache der Zerlegung ist und chemische Verwandtschaften bei derselben nicht fördernd mitwirken (vgl. S. 113): eine solche Wiedervereinigung findet stets auch nach der Verdampfung des PCl_5 statt, so dass man ohne das Hilfsmittel der Dampfdichtebestimmung glauben könnte, bei der Verflüchtigung nur mit einer einfachen Sublimation zu thun zu haben. Mit wenig Wasser vereinigt sich das Phosphorpentachlorid zu Phosphoroxychlorid:



und dieses geht mit 3 weiteren Wassermoleculen in Phosphorsäure über:



welche sich demnach mit ausreichendem Wasser auch direct bildet:



Wie auf Wasser, wirkt das Phosphorpentachlorid auf Körper mit Hydroxylgruppen (OH) oder Sauerstoffgehalt sehr häufig ein, indem es Chlor einführt oder Wasser entzieht, und ist hierdurch zu einem der wichtigsten Reagentien besonders der organischen Chemie geworden.

Phosphortribromid, PBr_3 .

Zu seiner Gewinnung löst man die berechneten Mengen Phosphor und Brom, jedes für sich in Schwefelkohlenstoff, mischt unter guter Kühlung, verjagt das Lösungsmittel und rectificirt. Man kann auch Brom vorsichtig aus einem Tropftrichter zu amorphem Phosphor zufließen lassen; nur die ersten Tropfen verursachen Feuererscheinung, während man später den Zufluss beschleunigen kann. Das Phosphortribromid bildet eine wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 175° und dem specif. Gew. 2.925 bei 0° . Es raucht stark an der Luft und wird durch Wasser unter Erhitzung zersetzt.

Phosphorpentabromid, PBr_5 .

Es wird dargestellt, indem man zu dem abgekühlten Tribromid Brom zufügt und bildet einen krystallinischen, citrongelben Körper, der zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt; raucht an der feuchten Luft sehr stark und zerfließt zu Phosphoroxybromid. Beim Erwärmen auf 100° gibt es Brom ab und flüssiges Tribromid bleibt zurück.

Phosphorchlorobromid, PCl_2Br_2 .

Phosphortrichlorid PCl_3 vereinigt sich mit Brom Br_2 wenn man das Gemisch der beiden Körper längere Zeit bei tiefer Temperatur zusammenstehen lässt, worauf sich dieselben zu einer gelbrothen Krystallmasse PCl_2Br_2 vereinigen, welche schon bei 35° unter Zersetzung in ihre Componenten schmilzt; es scheint sich mit noch mehr Brom zu unbeständigen höheren Chlorobromiden vereinigen zu können.

Phosphordijodid, P_2J_4 .

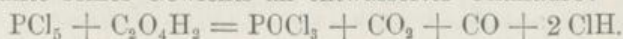
Diese dem flüssigen Phosphorwasserstoff P_2H_4 analog zusammengesetzte Verbindung wird dargestellt, indem man die berechneten Mengen gelben Phosphors und Jod in Schwefelkohlenstoff löst und mit einander mischt. Durch Verdunsten des Lösungsmittels oder Abkühlen desselben auf 0° erhält man das Phosphordijodid in hellorangeröthen langen Säulen; Schmp. ca. 110° . Durch Wasser wird das Jodid zu phosphoriger Säure, JH und Phosphor zersetzt.

Phosphortrijodid, PJ_3 .

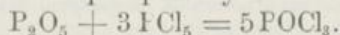
Das Trijodid wird ganz wie die vorige Verbindung erhalten und scheidet sich beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs und guter Abkühlung in rothen bei 55° schmelzenden Krystallen aus, welche nicht ohne Zersetzung destillirt werden können und auch mit Wasser sofort zerfallen.

Phosphoroxychlorid, POCl_3 .

Dieser 1847 von Wurtz entdeckte Körper bildet sich aus Phosphortrichlorid durch Sauerstoffaufnahme beim Erhitzen in Luft oder Sauerstoff und aus dem Phosphorpentachlorid (s. o.) bei Aufnahme von 1 Mol. Wasser. Zur Darstellung destillirt man Phosphorpentachlorid mit der Hälfte seines Gewichts an entwässerter Oxalsäure:



Oder man erhitzt Phosphoroxoxyd mit Phosphorpentachlorid:



Das so oder mit Hilfe ähnlicher Zersetzungen gewonnene Phosphoroxychlorid ist eine leichtbewegliche wasserhelle Flüssigkeit, die beim starken Abkühlen zu einer bei -1.5° wieder schmelzenden Krystallmasse erstarrt und bei 107.5° unzersetzt siedet. Specifisches Gewicht bei $0^\circ = 1.712$. An der Luft raucht es stark und mit Wasser geht es unter lebhafter Reaction in Phosphorsäure über.

Wie das Phosphoroxychlorid als Chlorid der Phosphorsäure aufzufassen ist, hat man auch ein bei $210-215^\circ$ nicht unzersetzt siedendes Pyrophosphoryltrichlorid und ein dickflüssiges Metaphosphorylchlorid PO_2Cl erhalten. Das Phosphoroxybromid POBr_3 bildet eine grossblättrige Krystallmasse, Smp. 46° , Sdp. 195° . Phosphoroxybromochlorid POBrCl_2 schmilzt bei 11° und siedet bei 136° .

Phosphoroxylfluorid, POFl_3 , durch Verpuffung von PFl_3 mit Sauerstoff; bei -50° flüssig; gibt mit Wasser sofort Phosphorsäure.

Phosphortricyanid $\text{P}(\text{CN})_3$ erhält man in farblosen Prismen aus Phosphortrichlorid und Cyansilber. Smp. 200° . In indifferentem Gas sublimirbar. Leicht oxydirbar. Gibt mit Wasser PO_3H_3 und 3CNH .

Stickstoffverbindungen des Phosphors.

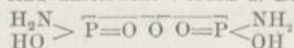
Phosphorstickstoffchlorid $\text{P}_3\text{N}_3(\text{Cl})_6$ bildet sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid (empirisch: $\text{PCl}_5 + \text{NH}_3 = \text{PNCl}_2 + 3\text{ClH}$) oder wenn man ein Gemisch von PCl_5 mit dem doppelten Gewichte Salmiak destillirt. Ausbeute gering. Durchsichtige, sechsseitige, rhombische Tafeln. Smp. 114° . Sdp. 250° . Raucht an der Luft.

Phospham $\text{P}_3\text{N}_3(\text{NH})_3$ wird bei erschöpfender Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid und Verflüchtigung des Salmiaks bei Luftabschluss aus zunächst-entstandenen Phosphorstickstoffchlorid erhalten. Weisses, lockeres, in Wasser unlösliches Pulver, welches noch nicht bei Rothglut schmilzt. Gibt mit Wasser und Alkalien bei höherer Temperatur Metaphosphorsäure und Ammoniak.

Bekannt sind auch Verbindungen, welche sich von der Phosphorsäure durch Ersatz der Hydroxyle (OH) durch Amid (NH_2) ableiten lassen z. B. Phosphaminsäure $\text{PO}(\text{OH})(\text{NH}_2)_2$. In diese Körperklasse gehört wahrscheinlich auch das Phosphorsäureimidoamid oder sogenannte Phosphamid, $\text{PO}(\text{NH}_2)(\text{NH})$, welches resultirt, wenn man

dem Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid (s. o.) den Salmiak durch Wasser entzieht. Unlösliches weisses Pulver, gibt beim Kochen mit Wasser einfach saures Ammoniumphosphat.

Beim Erhitzen erhält man aus dem letztgenannten Amid unter Austritt von Ammoniak das Phosphorsäurenitril $(\text{PON})_n$ als weisses Pulver, welches bei Rothglut geschmolzen zu einer glasigen Masse erstarrt. — Auch Amide der Pyrophosphorsäure und anderer condensirter Phosphorsäuren sind untersucht worden z. B. Pyrophosphordiaminsäure:



Schwefelverbindungen des Phosphors.

Beim Zusammenschmelzen von Phosphor mit Schwefel unter Wasser in den Verhältnissen $\text{P}_4 : \text{S}$ und $\text{P}_4 : \text{S}_2$ erhält man ohne besondere Wärmeentwicklung helle ölige Flüssigkeiten, die man lange für chemische Verbindungen (P_4S „Halbschwefelphosphor“, P_4S_2 „Einfachschwefelphosphor“) gehalten hat, welche aber in Wirklichkeit nur Gemische der beiden Elemente sind, deren Erstarrungs- oder Schmelzpunkt, wie dieses bei Gemischen immer der Fall ist, noch unterhalb desjenigen des am tiefsten schmelzenden Elementes (hier des Phosphors Smp. 44.4°) liegt.

Chemische Verbindungen der beiden Elemente erhält man beim Erwärmen von Schwefel mit Phosphor auf etwas erhöhte Temperatur unter bedeutender Wärmeentwicklung, die sich bis zur Explosion steigern kann. Zweckmässig erwärmt man daher für die Darstellung dieser Substanzen rothen Phosphor mit grob gepulvertem Stängenschwefel, in den erforderlichen Verhältnissen gemengt, in einem Kolben mit langem Halse, den man in ein Sandbad eingebettet hat, nachdem um die Luft zu verdrängen, Kohlendioxyd eingeleitet und neuer Luftzutritt durch Aufsetzen eines gebogenen weiten in Quecksilber eintauchenden Glasrohrs oder eines nur locker schliessenden Korks möglichst verhindert worden ist.

Phosphortrisulfid, P_2S_3 . Bildet aus CS_2 krystallisirt gelbe rhombische Prismen, die bei 167° schmelzen und gegen 380° siedend. An der Luft kaum veränderlich. Kochendes Wasser zerlegt es langsam.

Phosphorpentasulfid, P_2S_5 . Durch Zusammenschmelzen von Schwefel und rothem Phosphor und Abdestilliren der tiefer siedenden Verunreinigungen wird dieser in seiner Zusammensetzung dem Phosphorsäureanhydrid entsprechende Körper erhalten. Hellgelbe, krystallinische, leicht zerreibliche Masse, die bei $274-276^\circ$ schmilzt und bei 518° ohne Zersetzung siedet. Durch Wasser wird das Pentasulfid zerlegt und riecht daher an feuchter Luft nach $\text{H}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 + 8 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{PO}_4\text{H}_3 + 5 \text{H}_2\text{S}$. Es wird als Reagenz benutzt, um in organischen Verbindungen O durch S zu ersetzen. Mit Metallsulfiden scheint P_2S_5 Thiophosphate (Phosphate, deren O durch S ersetzt ist) zu bilden, wie z. B.: $\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 2 \text{CuS}$; Wasser wirkt jedoch sofort zersetzend auf diese Perthiophosphate ein.

Ausserdem liegen Angaben vor über Sulfide P_4S_3 und P_3S_6 .

Thiophosphate, in welchen der Sauerstoff der Phosphorsäure theilweise durch Schwefel ersetzt ist, sind gleichfalls bekannt. Neutrales Natriummonothiophosphat, $\text{PSO}_3\text{Na}_3 + 12 \text{H}_2\text{O}$, wird durch Erwärmen von Phosphorsulfochlorid PSCl_3 mit Natronlauge in alkalisch reagirenden Blättchen erhalten; die in Freiheit gesetzte Monothiophosphorsäure zerfällt sofort ($\text{PSO}_3\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{PO}_4\text{H}_3 + \text{H}_2\text{S}$).

Natriumdithiophosphat, $\text{PS}_2\text{O}_2\text{Na}_3 + 12 \text{H}_2\text{O}$, aus P_2S_5 und Natronlauge. Sechseckige Prismen. Smp. 46° .

Phosphorsulfochlorid, PSCl_3 . Aus PCl_3 und S bei 130° im geschlossenen Rohr; am bequemsten bei 150° nach der Gleichung: $\text{P}_2\text{S}_5 + 3\text{PCl}_5 = 5\text{PSCl}_3$. Leicht bewegliches, farbloses, stark die Schleimhäute angreifendes Oel. Siedep. 125° . Specif. Gew. 1.168 bei 0° . Wird durch Wasser langsam zersetzt.

Phosphorsulfobromid, PSBr_3 . Man löst am besten gleiche Theile Schwefel und Phosphor für sich in CS_2 auf und lässt zu der Mischung 8 Theile Brom zufließen. Gelbe reguläre Octaeder, Schmp. 38° , die durch Wasser nur langsam zersetzt werden.

13. Arsen.

$\text{As} = 75.1$.

Das Arsen gehört zu den in der Natur sehr verbreiteten Elementen. Gediegen findet es sich als sogenannter Scherbenkobalt, gewöhnlich in feinkörnigen Massen mit nierenförmiger, durch Suboxyd geschwärzter Oberfläche, seltener in hexagonal rhomboedrischen Krystallen. Die natürlich vorkommenden Sulfide des Arsens, Realgar, AsS und Auripigment, As_2S_3 , waren schon im Alterthum bekannt und wurden von den Schriftstellern ohne besondere Unterscheidung als *ἀρσενικόν* bezeichnet. Häufiger noch trifft man Arsen in Verbindung mit Metallen, besonders als Arseneisen, FeAs_2 , Arsennickel, NiAs_2 , Speiskobalt, $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{As}_2$. Dabei können sich eigenthümlicherweise die sonst so verschiedenen Elemente Schwefel und Arsen in wechselnden Verhältnissen ohne Aenderung der Krystallform ersetzen, ganz so, wie dies etwa die untereinander sehr ähnlichen Metalle Co, Ni, und Fe im Speiskobalt (s. o.) thun, z. B. im Arsenkies, $\text{Fe}(\text{S}, \text{As})_2$, Kobaltglanz, $(\text{Co}, \text{Fe})(\text{S}, \text{As})_2$. Kleine Mengen von Arsen findet man in vielen Mineralien, namentlich auch in allen Schwefelkiesen, aus denen es in die Schwefelsäure und in die Präparate, für deren Darstellung letztere dient, übergeht. Arsen ist auch in den meisten Mineralquellen und im Meerwasser spurenweise aufgefunden worden.

Der weisse Arsenik, Arsentrionyd As_2O_3 , der als Mineral sowohl in regulären (Arsenikblüthe oder Arsenolith), wie monoclinen Krystallen (Claudetit) auftritt, wurde künstlich zuerst von Geber (8. Jahrhundert) durch Rösten von Schwefelarsen dargestellt. Die Reduction des Arseniks zu „metallischem Arsen“ lehrte zuerst Albertus Magnus (13. Jahrhundert). Auch Salze der Arsensäure AsO_4H_3 finden sich, obwohl seltener, in der Natur.

Das Arsen wurde früher aus Arsentrionyd durch Reduction mit Kohle gewonnen; jetzt stellt man es nur noch durch Erhitzen in thönernen Röhren aus Arsenkies dar, welcher in zurückbleibendes Schwefeleisen und übersublimirendes Arsen zerfällt. Zur Reinigung sublimirt man das Arsen nochmals, nachdem man etwas pulverisirte Kohle zugegeben hat. Man erhält es so in stahlgrauen, glänzenden, spitzen Rhomboëdern, die mit Antimon und Tellur gleiche Krystallform aufweisen (isomorph sind) und unter dem Namen Scherbenkobalt (s. o.) auch als Mineral auftreten. Sein spec. Gew. bei 14° ist 5.727. Es ist spröde und lässt sich leicht pulverisiren. Arsen verflüchtigt sich unter gewöhnlichem Druck (sublimirt), ohne sich vorher zu verflüssigen; erhitzt man es aber etwa in