

## Phosphor.

(Chemisches Zeichen: P. — Atomgewicht: 31.)

Der Phosphor verdankt seinen Namen der Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten (der Name ist gebildet aus  $\varphi\omega\tilde{\varsigma}$ , das Licht, und  $\varphi\acute{\epsilon}\rho\epsilon\iota\nu$ , tragen,  $\varphi\omega\varsigma\varphi\acute{o}\rho\omicron\varsigma$ , Lichtträger). Er kommt als solcher, im ungebundenen Zustande, nicht in der Natur vor. Im Mineralreich findet er sich hauptsächlich als phosphorsaurer Kalk: als Phosphorit, Osteolith, im Apatit und anderen Mineralien. Aus den, diese Mineralien enthaltenden Gebirgsmassen gelangt durch Verwitterung derselben die Phosphorsäure in die Ackerkrume, und von da in die Pflanze, welche sie in ihren Organen, durch uns noch unkekannte chemische Processe, verarbeitet und die meist sehr complicirt zusammengesetzten organischen phosphorhaltigen Verbindungen damit erzeugt, welche wir in verschiedenen Theilen der Pflanze, besonders im Saamen verbreitet finden. Diese Phosphorverbindungen gehen mit der Pflanzennahrung in den Thierkörper über. Sie bilden einen wichtigen Bestandtheil des Blutes, der Gehirnssubstanz und anderer Organe, erfahren dann im Thierkörper allmählich eine Oxydation, wobei wieder Phosphorsäure entsteht, die in Verbindung mit Kalk und andern Basen, zur Herstellung des festen Knochengerüsts dient, und in derselben Form mit den Fäces, hauptsächlich mit dem Urin, ausgegeben wird und in den Erdboden zurückgelangt.

Der Phosphor wurde von dem Entdecker desselben, Brand in Hamburg (1669), aus eingedampftem Harn gewonnen, aber erst hundert Jahre später erkannte Scheele, dass der Harn, wie die Knochen, phosphorsauren Kalk enthält, und dass eben dieser das Material zur Phosphor-Gewinnung aus Harn ist.

Wir kennen den Phosphor in zwei verschiedenen Modificationen, welche im Ansehen und den physikalischen, wie auch vielen chemischen Eigenschaften so sehr von einander abweichen, dass man zwei ganz verschiedene Elemente vor sich zu haben glauben würde, wenn es nicht gelänge, die eine Modification in die andere

zu verwandeln, und wenn nicht die Produkte ihrer Vereinigung mit andern Elementen, die nämlichen wären.

Der am längsten bekannte, sogenannte gewöhnliche Phosphor ist, frisch dargestellt, ein farbloser, durchscheinender fester Körper, der am Lichte sich gelb färbt, von 1.83 specifischem Gewicht. Er schmilzt unter Wasser bei  $44^{\circ}$  zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, ist bei gewöhnlicher Temperatur weich wie Wachs, in der Kälte ziemlich hart und spröde, siedet bei  $290^{\circ}$ , und lässt sich bei Luftabschluss unverändert überdestilliren. Im Gaszustande ist der Phosphor farblos und hat bei gegen  $1000^{\circ}$  ein specifisches Gewicht von 4.5.

An der Luft wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, entflammt er und verbrennt zu Phosphorsäure; bei niederer Temperatur der Luft ausgesetzt, oxydirt er sich ebenfalls, und verbrennt dann ohne Flamme zu phosphoriger Säure, welche weisse, im Dunkeln leuchtende Nebel bildet, wobei der Phosphor einen starken knoblauchartigen Geruch verbreitet. — Wegen der leichten Entzündlichkeit des Phosphors ist es gefährlich, ihn, selbst kurze Zeit, zwischen den Fingern zu halten; die vom brennenden Phosphor erzeugten Brandwunden sind sehr schmerzhaft und heilen langsam. — Der Phosphor wird unter Wasser aufbewahrt.

Er ist in Wasser unlöslich und vermag dasselbe trotz seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff nicht, wie das Kalium oder Natrium, zu zersetzen. Von Alkohol und Aether wird er wenig, von Schwefelkohlenstoff dagegen ziemlich leicht gelöst, und scheidet sich beim Verdunsten dieses sehr flüchtigen Lösungsmittels in Krystallen des regulären Systems ab.

Der Phosphor ist in dieser leicht entzündlichen Modification eine äusserst giftige Substanz. Kleine Mengen davon, in den Magen gebracht, wirken tödlich.

Die zweite Modification ist der rothe Phosphor, auch amorpher Phosphor genannt, ein rothbraunes Pulver, von 2.2 specif. Gewicht, also schwerer als der gewöhnliche Phosphor, schmilzt nicht, selbst nicht beim Erhitzen auf  $250^{\circ}$ , ist geruchlos, erzeugt an der Luft keine Nebel, leuchtet auch nicht, entzündet sich an der Luft erst nach Erhitzen über  $260^{\circ}$ . Er ist in Schwefelkohlenstoff und anderen Medien unlöslich, nicht giftig.

Diese rothe Modification entsteht aus dem gewöhnlichen Phosphor dadurch, dass man letzteren in einer Atmosphäre von

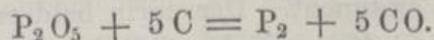
Kohlensäure oder Wasserstoff längere Zeit auf 240° erhitzt; schneller erfolgt die Umwandlung durch Erhitzen in einem fest verschlossenen Gefässe auf 300° und darüber. Hierbei erfährt der Phosphor weder eine Zunahme noch Abnahme seines Gewichts. — Beim Erhitzen von Jod mit überschüssigem Phosphor geht der Theil des letzteren, welcher mit dem Jod sich nicht vereinigt, in die rothe Modification über. — Dieselbe Veränderung, aber langsam, bewirkt das Licht. Anhaltend dem Lichte ausgesetzter Phosphor färbt sich gelb, zuletzt roth, durch Bildung von rothem Phosphor.

Um die rothe Substanz von beigemengtem gewöhnlichem Phosphor zu befreien, kocht man wiederholt mit Schwefelkohlenstoff aus, worin nur letzterer sich löst.

Es ist bemerkenswerth, dass, wie der gewöhnliche Phosphor durch Erhitzen leicht in die rothe Modification übergeht, er durch Wärme aus letzterer auch wieder hergestellt werden kann. Es genügt, den amorphen Phosphor in einer mit Kohlensäure gefüllten Retorte über 260° zu erhitzen, also auf eine Temperatur zu bringen, die nur wenig höher liegt, als die, wobei er entstanden ist, um ihn vollständig in den gewöhnlichen Phosphor umzuwandeln. Auch dies geschieht ohne jede Aenderung des Gewichts.

Seitdem der Phosphor bedeutende technische Verwendung gefunden hat, hauptsächlich zur Herstellung der Phosphorfeuerzeuge, wird er in chemischen Fabriken im Grossen bereitet. Diese verwenden als Material dazu nicht mehr, wie der Entdecker des Phosphors, eingedampften Harn, sondern den phosphorsauren Kalk der weiss gebrannten Knochen, oder den, welchen das Mineralreich in reichlicher Menge darbietet.

So gross die Verwandtschaft des Phosphors zum Sauerstoff ist, so wird sie doch noch durch die der glühenden Kohle übertroffen. Phosphorsäure, in geeigneter Form mit Kohle gemischt und zur hellen Rothgluth gebracht, wird davon unter Bildung von Kohlenoxyd vollständig reducirt:



Wollte man die Phosphorsäure in der Verbindung mit Kalk, wie sie im Mineralreich vorkommt, und welche in den weiss gebrannten Knochen enthalten ist, mit Kohle glühen, so würde man keinen

Phosphor reducirt erhalten, denn nur die freie Phosphorsäure und die Verbindungen mit Kalk, welche mehr Phosphorsäure enthalten, als das neutrale Kalksalz, liefern Phosphor.

Um ein solches saures Kalksalz zu gewinnen, wird gewöhnlicher neutraler phosphorsaurer Kalk, fein gepulvert, mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und erwärmt. Die Schwefelsäure entzieht dem phosphorsauren Kalk den grössten Theil ( $\frac{2}{3}$ ) des Kalks und erzeugt damit den in Wasser schwer löslichen, schwefelsauren Kalk (Gyps). Der zugleich gebildete saure phosphorsaure Kalk geht in Lösung und wird vom Gyps durch Abgiessen und Abpressen getrennt.

Man kann, was das Verständniss des Processes erleichtert, den erzeugten sauren phosphorsauren Kalk aus neutralem Salz und freier Phosphorsäure (Phosphorsäurehydrat) bestehend, sich vorstellen. — Diese Lösung wird in Bleigefässen durch Eindampfen concentrirt, dann mit gepulverter Holzkohle gemengt, und das Gemisch bis zum schwachen Glühen erhitzt. Hierbei verliert das Phosphorsäurehydrat, welches wir uns im sauren phosphorsauren Kalk mit dem neutralen Salz verbunden gedacht haben, Wasser und geht in eine Verbindung über, welche man aus neutralem phosphorsauerm Kalk und wasserfreier Phosphorsäure zusammengesetzt ansehen kann. Diese letztere ist es, welche durch nachheriges starkes Glühen mit Kohle den Phosphor liefert, wobei neutraler phosphorsaurer Kalk hinterbleibt.

Diese Reduction geschieht in thönernen Retorten, welche mit thönernen, Wasser enthaltenden, Vorlagen verbunden sind, in denen der gasige Phosphor sich verdichtet und dann unter dem Wasser ansammelt. Das so gewonnene Rohprodukt ist noch unrein, es wird durch Destillation aus guseisernen Retorten gereinigt.

Der im Handel vorkommende Phosphor hat gewöhnlich die Form von Stangen. Man giebt ihm diese Form dadurch, dass man ihn unter Wasser schmilzt, dann in conische Glasröhren aufsaugt, und diese, oben und unten abgesperrt, in einen Cylinder mit kaltem Wasser eintaucht. Der darin bald erstarrte Phosphor lässt sich hernach aus der conischen Röhre leicht austossen.

Schreibt man mit einer Phosphorstange, die man nicht mit der blossen Hand, sondern zwischen Papier fasst, auf einer Wand,

so sieht man die Züge im Dunkeln leuchten; kleine Mengen Phosphor lösen sich bei dem Schreiben ab, bleiben an der Wand haften, verdunsten daselbst unter Oxydation zu phosphoriger Säure und geben dabei Licht aus. Das Leuchten des Phosphors ist stets von Ozonbildung begleitet. Mehrere Stoffe, im Gaszustande der atmosphärischen Luft beigemischt, verhindern die langsame Oxydation des Phosphors und damit zugleich das Leuchten desselben, z. B. kleine Mengen von Terpentinöldampf, von Aether, Ammoniak, auch von verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Merkwürdiger Weise leuchtet der Phosphor im reinen Sauerstoff viel weniger, als in der atmosphärischen Luft, oder in, mit anderen indifferenten Gasen verdünntem Sauerstoff.

Wie mit Sauerstoff, verbindet sich der Phosphor unter Entflammen leicht auch mit den Haloiden. Mit Chlor vereinigt er sich zu Dreifach- oder zu Fünffach-Chlorphosphor, je nachdem Phosphor oder Chlor in Ueberschuss vorhanden ist.

Die Verwandtschaft des Phosphors zum Schwefel ist so gross, dass durch Eintragen von Schwefelblumen in unter Wasser geschmolzenen Phosphor die Vereinigung desselben unter starker Wärmeentwicklung erfolgt, welche leicht gefährliche Explosionen zur Folge hat. — Mit Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff scheint der Phosphor sich unmittelbar nicht zu verbinden.

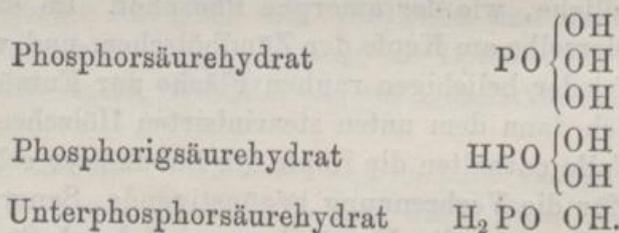
Die Hauptverwendung findet der Phosphor zur Anfertigung von Feuerzeug, und zwar dient dazu sowohl der gewöhnliche leicht entzündliche, wie der amorphe Phosphor. Im ersten Falle befindet sich derselbe am Kopfe der Zündhölzchen, und wird durch Streichen auf jeder beliebigen rauhen Fläche zur Entzündung gebracht, die sich dann dem unten stearinisirten Hölzchen mittheilt. Im anderen Falle enthalten die Köpfe der Zündhölzer selbst keinen Phosphor, dafür die Verbrennung begünstigende, Sauerstoff leicht abgebende Stoffe, und die Entzündung wird durch Streichen auf einer mit amorphem Phosphor bedeckten Fläche bewirkt. Da, wo man mit dem Zündhölzchen über eine solche Fläche hinstreicht, wird durch die Reibung so viel Wärme erzeugt, dass der amorphe Phosphor an der Reibungsstelle sich in leicht entzündlichen, gewöhnlichen Phosphor umwandelt, der dann, dem präparirten Hölzchen adhärirend, dasselbe zum Entflammen bringt.

Wird Phosphor mit Fett warm zusammengerieben, so entsteht ein im Dunkeln leuchtender Teig, welcher zu Rattengift benutzt wird, da die Ratten davon mit Vorliebe fressen.

### Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

Ungeachtet (oder vielleicht weil) der Phosphor zum Sauerstoff viel grössere Affinitäten hat, als der Stickstoff, vermag er mit Sauerstoff eine geringere Zahl von Verbindungen einzugehen, als letzterer. Wir kennen von den Oxyden des Phosphors nur zwei, nämlich die der Salpetersäure und salpetrigen Säure entsprechenden Verbindungen: die Phosphorsäure ( $P_2O_5$ ) und phosphorige Säure ( $P_2O_3$ ). Der Untersalpetersäure, dem Stickoxyd und dem Stickoxydul correspondirende Oxyde des Phosphors sind noch nicht dargestellt. Die „Unterphosphorige Säure“ genannte Verbindung enthält ausser Phosphor und Sauerstoff noch zwei nicht durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome im Radical, ähnlich wie die Verbindungen der phosphorigen Säure ein Atom Wasserstoff im Radical besitzen.

Die gewöhnliche Phosphorsäure ist eine dreibasische, die phosphorige Säure eine zweibasische und die unterphosphorige Säure eine einbasische Säure. Ihre Zusammensetzung lässt sich durch nachstehende Formeln ausdrücken:



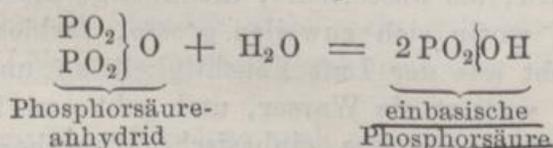
Wie man sieht, enthalten alle drei Säuren den fünfwerthigen Phosphor, mit einem Atom Sauerstoff zu dem dreiwertigen Radical (PO)''' verbunden, welches wir auch im Phosphoroxchlorid: (PO)'''Cl<sub>3</sub> antreffen. — Die einzig bekannte Sauerstoffverbindung, in welcher der Phosphor als dreiwertiges Element auftritt, ist das Phosphorigsäure-Anhydrid: P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welchem von den Chlor-

verbindungen der Dreifach-Chlorphosphor:  $\text{PCl}_3$  correspondirt. — Endlich existirt noch die vierbasische Unterphosphorsäure von der Zusammensetzung  $\text{P}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ .

### Phosphorsäure.

Phosphorsäureanhydrid, wasserfreie Phosphorsäure:  $\text{P}_2\text{O}_5$ , entsteht, wenn Phosphor an trockner Luft mit Flamme verbrennt. Die weissen Nebel, welche sich bilden, verdichten sich beim Verbrennen des Phosphors unter einer Glocke an den kalten Wänden desselben, wie auch auf dem Untersatz, zu einem lockeren, schneeähnlichen, weissen Pulver, welches aus der Luft sehr rasch Feuchtigkeit anzieht und damit schnell zerfliesst, unter Bildung von Phosphorsäurehydrat. In Wasser geworfen, bewirkt die wasserfreie Phosphorsäure Zischen, wie beim Eintauchen von glühendem Eisen in Wasser, und Wärmeentwicklung. Ueberhaupt giebt es wenige Substanzen, welche ihr hinsichtlich der starken Verwandtschaft zum Wasser gleich kommen. — Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wie die wasserfreie Schwefelsäure flüchtig, und raucht deshalb nicht an feuchter Luft, sie lässt sich aber durch starkes Erhitzen in einer Glasröhre sublimiren.

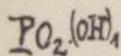
Das durch Vereinigung von Phosphorsäureanhydrid mit Wasser entstehende Phosphorsäurehydrat enthält nur ein, durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom, es ist die einbasische Phosphorsäure von der Zusammensetzung:  $\text{PO}_2\text{OH}$ . Ihre Bildung geschieht nach folgender Gleichung:



Ausser dieser, der Salpetersäure in Zusammensetzung und Basicität correspondirenden, einbasischen Phosphorsäure kennen wir noch eine drei- und eine vierbasische Phosphorsäure.

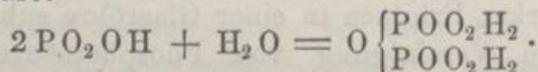
Die dreibasische Phosphorsäure, deren Hydrat nach der Formel:  $\text{P} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$  zusammengesetzt ist, und deren neutrale Salze drei

Atome einwerthiger Metalle, an Stelle der drei Wasserstoffatome enthalten, ist die gewöhnliche Phosphorsäure. Nur von dieser dreibasischen Säure finden sich Verbindungen im Mineralreiche.



Die einbasische Phosphorsäure, wie man sie aus dem Anhydrid durch Vereinigung mit Wasser erhält, geht durch Kochen ihrer wässrigen Lösung in die dreibasische Phosphorsäure über, wovon man sich durch einfache Reactionen leicht überzeugen kann. Erstere coagulirt Hühnereiweiss, letztere nicht; jene erzeugt in einer Lösung von salpetersaurem Silber nach vorsichtigem Zusatz von etwas Ammoniak einen weissen Niederschlag von einbasisch-phosphorsaurem Silber:  $PO_2OAg$ , diese, unter gleichen Bedingungen, gelbes dreibasisch-phosphorsaures Silber:  $POO_3Ag_3$ . — Die Umwandlung der einbasischen Phosphorsäure durch Kochen der wässrigen Lösung in die dreibasische ist vollendet, wenn diese Lösung Eiweiss nicht mehr coagulirt, und mit salpetersaurem Silber einen eigelben Niederschlag giebt.

Der Bildung der dreibasischen Säure geht hierbei die der vierbasischen Diphosphorsäure voraus, daran erkennbar, dass sie Eiweiss ebenfalls nicht coagulirt, aber mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag von diphosphorsaurem Silber erzeugt. Ihre Bildung aus der einbasischen Säure wird durch folgende Gleichung erklärt:

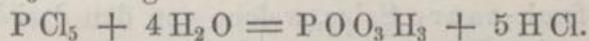


Dreibasische Phosphorsäure:  $POO_3H_3$ . — Nach Eindampfen ihrer wässrigen Lösung hinterbleibt die dreibasische Phosphorsäure, wenn die Temperatur von  $150^\circ$  nicht erheblich überschritten wird, als wasserhelle, dickflüssige Masse, von 1.88 specif. Gewicht, worin sich zuweilen grosse, farblose Krystalle bilden. Sie zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst. Stärker erhitzt, verliert sie Wasser, und geht erst in die vierbasische Säure, dann in das einbasische Phosphorsäurehydrat über.

Die Darstellung der dreibasischen Phosphorsäure geschieht durch Erhitzen von Phosphorstücken mit reiner Salpetersäure von 1.2 specif. Gewicht, wobei rothe Dämpfe von Untersalpetersäure in reichlicher Menge entweichen. Beide wirken energisch auf einander ein. Diese Oxydation geschieht am besten in einer mit Vorlage versehenen Retorte, um die überdestillirte Salpetersäure

wieder zu gewinnen und in die Retorte zurück zu giessen. Ist aller Phosphor in Lösung gegangen, so wird die überschüssige Salpetersäure abdestillirt, wobei zugleich die der Phosphorsäure anfangs noch beigemischte phosphorige Säure sich höher oxydirt, und der dickliche Rückstand schliesslich in einer Platinschale weiter erhitzt, bis die Temperatur 150° erreicht hat.

Eine andere, sehr einfache Darstellungsmethode der Phosphorsäure gewährt der Fünffach-Chlorphosphor. Wird derselbe in kleinen Antheilen nach und nach in Wasser eingetragen, so erfolgt unter beträchtlicher Erhitzung Zersetzung in Salzsäure und Phosphorsäure, welcher, als intermediäres Produkt, das Phosphoroxchlorid:  $\text{POCl}_3$  vorausgeht:



Aus der stark sauren Lösung wird durch Eindampfen die syrupartige Phosphorsäure gewonnen.

Da der käufliche Phosphor durchweg arsenhaltig ist, weil die zur Darstellung des sauren phosphorsauren Kalks, aus welchem der Phosphor gewonnen wird, verwandte Schwefelsäure arsenige Säure enthält, so findet sich auch in der aus Phosphor mittelst Salpetersäure oder aus Fünffach-Chlorphosphor dargestellten Phosphorsäure immer Arsen und zwar als Arsensäure. Um diese zu entfernen, wird die durch Eindampfen von Salpetersäure resp. Salzsäure befreite Phosphorsäure mit viel Wasser verdünnt, und dann so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alle Arsensäure als unlösliches, gelbes Schwefelarsen ausgefällt ist, was man daran erkennt, dass eine Probe der vom Schwefelarsen abfiltrirten klaren Flüssigkeit, wiederum mit Schwefelwasserstoff gesättigt, nach Verlauf von mehreren Stunden nicht mehr gelb getrübt wird. Die klar filtrirte Lösung hinterlässt dann nach dem Eindampfen reine Phosphorsäure.

Man kann Phosphorsäure auch aus dem, schwefelsauren Kalk haltenden, sauren phosphorsauren Kalk gewinnen, welcher durch Behandlung der gebrannten Knochen oder des im Mineralreich auftretenden, neutralen phosphorsauren Kalks mit Schwefelsäure erhalten wird. Aus der Lösung dieses sauren phosphorsauren Kalks fällt man den Kalk mit kohlensaurem Ammon aus, dampft die davon abfiltrirte Flüssigkeit, welche nun phosphorsaures und schwefelsaures Ammon enthält, ein und glüht,

um das schwefelsaure Ammon zu verjagen, und um aus dem phosphorsauren Ammon das Ammoniak auszutreiben. Doch hält die dann zurückbleibende einbasische Phosphorsäure immer noch etwas Ammonsalz beigemengt.

Die Phosphorsäure ist eine der stärksten anorganischen Säuren, und treibt in höherer Temperatur sogar die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen aus. Sie bildet drei Reihen von Salzen:

1. neutrale Salze, welche alle drei Wasserstoffatome des Säurehydrats durch Metalle vertreten enthalten,
2. einfach-saure Salze, worin nur zwei Atome Wasserstoff des Säurehydrats durch Metalle ersetzt sind,
3. zweifach-saure Salze, welche von den drei Wasserstoffatomen des Säurehydrats noch zwei enthalten.

In den neutralen phosphorsauren Salzen können drei Atome einwerthiger Metalle oder ein Atom eines zweiwerthigen nebst einem Atom einwerthigen Metalls, oder ein dreiwerthiges Metall die Stelle des Wasserstoffs im Säurehydrat einnehmen.

Diesen drei Kategorien gehören folgende Salze an:

$PO_3Na_3$       neutrales phosphorsaures Natron

$PO_3 \begin{cases} Na_2 \\ H_1N \end{cases}$       neutrales phosphorsaures Natron-Ammon

$PO_3 \begin{cases} Mg \\ H_4N \end{cases}$       neutrales phosphorsaures Magnesia-Ammon

$PO_3 \overset{III}{Fe}$       neutrales phosphorsaures Eisenoxyd.

In den einfach-sauren Salzen können zwei Atome einwerthiger Metalle oder kann ein Atom eines zweiwerthigen Metalls die Stelle von zwei Wasserstoffatomen des Säurehydrats einnehmen, z. B.

$PO_3 \begin{cases} Na_2 \\ H \end{cases}$       einfach-saures phosphorsaures Natron

$PO_3 \begin{cases} Ca \\ H \end{cases}$       einfach-saurer phosphorsaurer Kalk

Als Beispiel von der Zusammensetzungsweise der zweifach-sauren phosphorsauren Salze möge gelten:

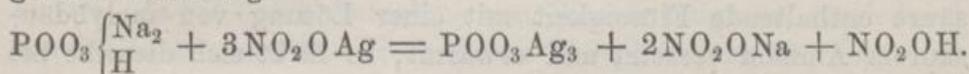
$PO_3 \begin{cases} Na \\ H_2 \end{cases}$       zweifach-saures phosphorsaures Natron.

Die phosphorsauren Metallsalze, zumal die neutralen, sind in der Mehrzahl in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Sal-

*Zurück wird stark f. Metalllöslich mit Phosphorsäure  
Phosphorsäure stark löst Wasser ab (wenn mit abw. Fett auf).*

petersäure; nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich und aus ihren wässrigen Lösungen gut krystallisirt zu erhalten.

Das neutrale phosphorsaure Silberoxyd ist ein eigelber, in Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag. Man erhält dasselbe durch Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Silber zu der Lösung des im Handel vorkommenden gewöhnlichen phosphorsauren Natrons. Letzteres ist nicht das neutrale Salz, sondern einfach-saures phosphorsaures Natron. Jener Process verläuft nach folgender Gleichung:



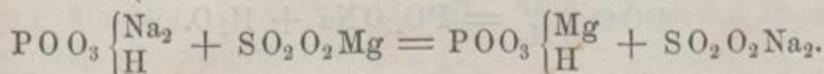
Wie man sieht, wird dabei ein Molecül Salpetersäure frei, daher kommt es, dass die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung sauer reagirt und noch etwas phosphorsaures Silber gelöst enthält. — Die Phosphorsäure lässt sich deshalb aus jenem sauren phosphorsauren Natron durch salpetersaures Silber nur dann vollständig ausfällen, wenn man mit Natron, Silberoxyd oder einer anderen passenden Basis neutralisirt.

Die völlige Unlöslichkeit des phosphorsauren Magnesia-Ammons in ammoniakhaltigem Wasser und die constante Zusammensetzung dieses Salzes machen es besonders geeignet, sowohl zur Nachweisung von Phosphorsäure in Flüssigkeiten, wie auch zur quantitativen Bestimmung derselben.

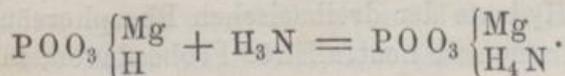
Es fällt als weisses, krystallinisches Pulver zu Boden, wenn man eine Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons mit schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak versetzt.

Durch Vermischen von einfach-saurem phosphorsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia allein bildet sich das saure Magnesia-

salz:  $\text{POO}_3 \left\{ \begin{array}{c} \text{Mg} \\ \text{H} \end{array} \right.$  nach folgender Gleichung:



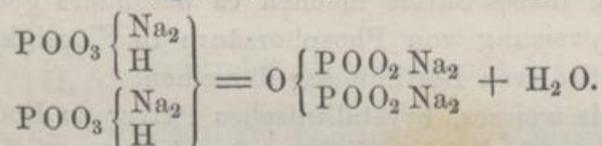
Dieses saure phosphorsaure Magnesiumoxyd ist in Wasser, zumal Chlorammonium enthaltendem, löslich. Wird aber hernach Ammoniak hinzugefügt, so fällt phosphorsaures Magnesia-Ammon als ganz unlösliche Verbindung nieder:



Der Zusatz von Chlorammonium war nöthig, um zu verhindern, dass durch das Ammoniak aus der überschüssigen schwefelsauren Magnesia nicht zugleich auch Magnesiumoxydhydrat gefällt wird, welches letztere mit Chlorammonium eine leicht lösliche Verbindung eingeht.

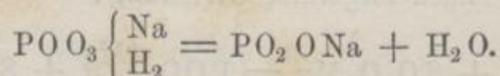
Ein vorzügliches Mittel, um Phosphorsäure aus salpetersauren Lösungen, die zugleich Eisenoxyd-, Kalk- und andere Metallsalze enthalten, unlöslich abzuscheiden, und so ihre Gegenwart zu entdecken, ist die Molybdänsäure. Wird eine solche, freie Salpetersäure enthaltende Flüssigkeit mit einer Lösung von molybdänsaurem Ammon versetzt und erwärmt, so färbt sich dieselbe bei Anwesenheit von Phosphorsäure gelb, und ein gelber krystallinischer Niederschlag setzt sich ab, aus Phosphorsäure, Molybdänsäure und Ammoniak bestehend. — Durch dieses Mittel lässt sich leicht erkennen, ob und wie viel Phosphorsäure z. B. in einem Frucht tragenden Boden enthalten ist.

Wird festes, einfach-saures phosphorsaures Natron, nach Austreibung des Krystallwassers stärker erhitzt, so geht Wasser daraus fort, unter Bildung des neutralen Natronsalzes der vierbasischen Diphosphorsäure, welche man mit Rücksicht auf diese Entstehungsweise auch „Pyrophosphorsäure“ genannt hat:

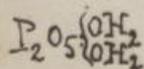


Zwei Molecüle saures Natronsalz der dreibasischen Phosphorsäure liefern demnach ein Molecül vierbasisch-diphosphorsaures Natron.

Das zweifach-saure phosphorsaure Natron verwandelt sich durch Glühen in Wasser und neutrales einbasisch-phosphorsaures Natron:

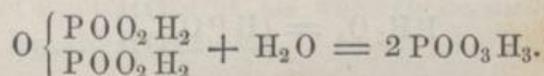


#### Vierbasische Diphosphorsäure (Pyrophosphorsäure):



$\text{P}_2 \text{O}_7 \text{H}_4 = \text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{P O O}_2 \text{H}_2 \\ \text{P O O}_2 \text{H}_2 \end{array} \right\}$ . Man erhält dieselbe als farblose krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse, durch so lange fortgesetztes Erhitzen des Hydrats der dreibasischen Phosphorsäure über 200°, bis eine mit Ammoniak neutralisirte Probe davon, in einer Lösung

von salpetersaurem Silberoxyd eine rein weisse Fällung erzeugt. Wird das durch Glühen von einfach-saurem phosphorsaurem Natron gewonnene, neutrale diphosphorsaure Natron in wässriger Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt, der aus diphosphorsaurem Silber bestehende weisse Niederschlag abfiltrirt, gut ausgewaschen und, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bildet sich Schwefelsilber, und in der davon abfiltrirten sauren Lösung befindet sich die vierbasische Diphosphorsäure. Sie hält sich jedoch in dieser Lösung nicht lange unverändert, da sie unter Aufnahme von Wasser langsam, rasch durch Kochen, in gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure übergeht:

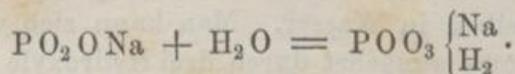


Die vier Atome Wasserstoff der Diphosphorsäure lassen sich durch eben so viele Atome einwerthiger Metalle und zwar nicht bloss von gleichnamigen, sondern von verschiedenen Metallen ersetzen. Neben den neutralen Salzen derselben existiren selbstverständlich einfach-, zweifach- und dreifach-saure Salze.

**Einbasische Phosphorsäure:**  $(PO_2)OH$ . — Man erhält sie in wässriger Lösung dadurch, dass man Phosphorsäureanhydrid an der Luft zerfliessen lässt, als glasartige Masse durch Glühen von Dreibasich-Phosphorsäurehydrat, in Verbindung mit Natron durch Erhitzen von zweifach-saurem phosphorsaurem Natron.

Sie liefert mit Silberoxyd eine weisse, in Wasser unlösliche Verbindung:  $PO_2OAg$ , und unterscheidet sich von den beiden andern Phosphorsäuren, wie schon früher hervorgehoben, durch die Eigenschaft, Eiweiss zu coaguliren.

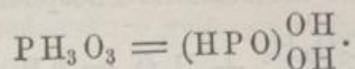
Die freie Säure, wie ihre löslichen Salze, gehen in wässriger Lösung allmählig, rasch bei Siedhitze in dreibasische Phosphorsäure, resp. deren Salze über:



Zwischen der Phosphorsäure und phosphorigen Säure steht die erst neuerdings entdeckte Unterphosphorsäure,  $P_2O_2(OH)_4$ , eine vierbasische Säure, welche vier Reihen von Salzen bildet, und welche angesehen werden kann als das Hydrat eines der Untersalpeter-

säure,  $N_2O_4$ , entsprechenden Anhydrids,  $P_2O_4$ ;  $P_2O_4 + 2H_2O = P_2O_2(OH)_4$ . Sie entsteht durch langsames Oxydiren von Phosphorstangen an der Luft bei Gegenwart von Wasser, neben phosphoriger Säure und Phosphorsäure. Bei niederer Temperatur eingedampft, bildet die Säure einen Syrup, welcher durch Kochen mit Wasser in phosphorige Säure und Phosphorsäure zerfällt.

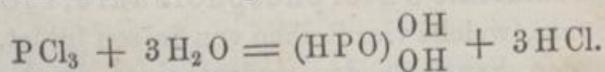
### Phosphorige Säure.



Sie ist, obgleich sie drei Wasserstoffatome enthält, doch nur eine zweibasische Säure, das Oxydhydrat des zweiwerthigen Radicals:  $HPO$ , dessen Wasserstoffatom nicht durch Metalle ersetzt werden kann.

Wir kennen die phosphorige Säure auch im wasserfreien Zustande, als Phosphorigsäureanhydrid:  $P_2O_3$ . Die weissen Nebel, welche von einem der Luft dargebotenen Stück Phosphor sich herabsenken, sind hauptsächlich diese phosphorige Säure. Man erhält sie als weisse schneeartige Masse, dem Phosphorsäureanhydrid ähnlich, wenn man ein trocknes Stück Phosphor in dem hintern Theile einer Glasröhre gelinde erwärmt, und dann atmosphärische Luft langsam darüber leitet. Der Phosphor verbrennt hierbei mit schwach leuchtender, etwas grünlicher Flamme zu Phosphorigsäureanhydrid, welches sich im vordern kalten Ende der Glasröhre als weisses Pulver absetzt, und welches so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, dass es an der Luft entflammt, dabei zu Phosphorsäure verbrennt.

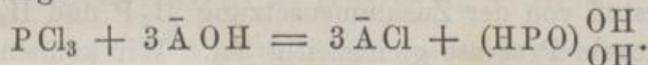
Das Phosphorigsäurehydrat von obiger Zusammensetzung gewinnt man leicht mittelst des Dreifach-Chlorphosphors:  $PCl_3$ , durch Eintragen desselben in Wasser. Man kann sich vorstellen, dass die drei Chloratome zunächst durch drei Hydroxyle ersetzt werden, und dass dann die Elemente des einen Hydroxyls mit dem Phosphoratom zu dem zweiwerthigen Radical  $(HPO)$  zusammenzutreten:



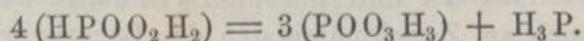
Die resultirende, stark saure, wässrige Lösung, durch rasches Eindampfen von der Salzsäure befreit, hinterlässt das Phosphorigsäurehydrat als dicken, wasserhellen Syrup, welcher sich nach längerem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure in eine krystallinische Masse verwandelt.

Man erhält sehr reines Phosphorigsäurehydrat als Nebenproduct bei der Darstellung von Essigsäurechlorid, wenn man Essigsäurehydrat (Eisessig) in einer tubulirten, mit Kühlapparat und Vorlage versehenen Retorte langsam zu Dreifach-Chlorphosphor hinzufliessen lässt, und dann das gebildete flüchtige Essigsäurechlorid nebst überschüssiger Essigsäure abdestillirt. Es hinterbleibt Phosphorigsäure-Hydrat als wasserhelle, dickflüssige Masse, die nach dem Erkalten erhärtet.

Wenn wir das Essigsäureradical mit dem Symbol  $\bar{A}$  bezeichnen und das Essigsäurehydrat nach der Formel:  $\bar{A} OH$  zusammengesetzt betrachten, so verläuft jener Process im Sinne folgender Gleichung:



Die phosphorige Säure schmilzt unterhalb  $100^\circ$ ; wird die geschmolzene Masse über  $180^\circ$  erhitzt, so erfolgt Zersetzung in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff, welcher letztere an der Luft entflammt. Der Zersetzungsprocess ist nicht ganz einfach; er lässt sich etwa durch folgende Gleichung interpretiren:



Die grosse Verwandtschaft der phosphorigen Säure zum Sauerstoff und die Neigung, in Phosphorsäure überzugehen, macht sie zu einem kräftigen Reductionsmittel. In wässriger Lösung mit den Salzen des Quecksilbers, Silbers und mancher anderen Metalle erhitzt, reducirt sie daraus die Metalle. Auch bei längerer Berührung mit atmosphärischer Luft nimmt sie daraus Sauerstoff auf, und verwandelt sich damit langsam in Phosphorsäure.

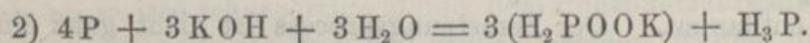
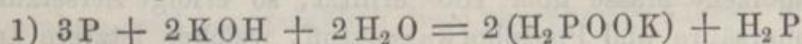
### Unterphosphorige Säure.

Zusammensetzung:  $PH_3O_2 = (H_2PO)OH$ . — Sie ist eine einbasische Säure; von den drei Wasserstoffatomen ist nur

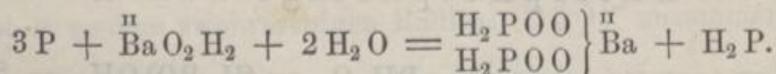
eins durch Metalle vertretbar. Sie, wie alle ihre Salze, sind in Wasser löslich und meist gut krystallisirend. Nach Eindampfen ihrer wässrigen Lösung bei mässiger Temperatur hinterbleibt sie als syrupdicke saure Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt.

Die unterphosphorige Säure entsteht durch Zersetzung von alkalischem Wasser durch Phosphor unter gleichzeitiger Bildung von Phosphorwasserstoff. Phosphor allein vermag trotz seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff das Wasser, selbst bei Siedhitze, nicht zu zersetzen, wohl aber bei Gegenwart von in Wasser löslichen Basen, wie Kali- und Natronhydrat, Kalk- und Baryhydrat. — Wird Phosphor mit mässig concentrirter Kali- oder Natronlauge in einer offenen Schale erhitzt, so sieht man bald Gasblasen sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit erheben, die von selbst entflammen und einen hässlichen Rettiggeruch verbreiten. Dieses Gas ist Phosphorwasserstoffgas, die alkalische Lösung enthält nachher unterphosphorigsaures Kali.

Wir kennen zwei verschiedene Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff von der Zusammensetzung  $H_2P$  und  $H_3P$ . Beide treten bei jenem Prozesse gleichzeitig auf. Wir können uns demnach die Bildung der unterphosphorigen Säure durch folgende beiden Gleichungen erklären:

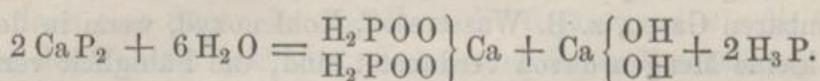


Zur Darstellung der unterphosphorigen Säure und ihrer Salze bedient man sich am Zweckmässigsten des Baryhydrats, weil die Unlöslichkeit des kohlen-sauren Baryts die Entfernung der überschüssigen Base leicht ermöglicht. — Wenn nach längerem Erhitzen von heiss gesättigtem Barytwasser mit Phosphor kein Phosphorwasserstoff mehr auftritt, so lässt man erkalten, und leitet in die vom erstarrten überschüssigen Phosphor abgegossene oder abfiltrirte Lösung so lange Kohlensäure, zuletzt unter Erwärmen, bis dieselbe nicht mehr alkalisch reagirt. Aus der vom kohlen-sauren Baryt abfiltrirten Salzlösung krystallisirt nach dem Eindampfen bis zu angemessener Concentration der unterphosphorigsaure Baryt aus. Die Bildung dieses Salzes ist der des Kalisalzes ähnlich:

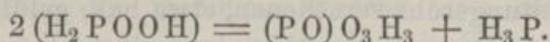


Statt des Baryhydrats kann man auch Kalkmilch anwenden, dann

resultirt der ebenfalls gut krystallisirende unterphosphorigsaure Kalk. — Oder man bereitet sich nach dem später bei den Calciumverbindungen zu beschreibenden Verfahren festes Phosphorcalcium, welches mit warmem Wasser in Berührung sich schnell in unterphosphorigsauren Kalk, Kalkhydrat und Phosphorwasserstoff verwandelt. Nimmt man für das Phosphorcalcium die Zusammensetzung  $\text{CaP}_2$  an, so mag der Process nach folgender Gleichung verlaufen:



Die unterphosphorige Säure wird aus dem Barytsalz durch Fällen des Baryts mit Schwefelsäure und Abfiltriren in Lösung erhalten und verträgt Eindampfen dieser Lösung bei nicht zu hoher Temperatur, ohne sich zu zersetzen. Schon bei Siedhitze erfolgt Zerlegung in Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure:



Sie besitzt, wie die phosphorige Säure, grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff und reducirt, wie diese, verschiedene Metalle aus ihren Oxyden oder Salzlösungen.

## Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Wir kennen deren zwei, eine gasige von der Zusammensetzung  $\text{H}_3\text{P}$ , und eine flüssige  $\text{H}_2\text{P}$ . Die erste entspricht in ihrer Zusammensetzung dem Ammoniak:  $\text{H}_3\text{N}$ , die zweite dem hypothetischen Amid:  $\text{H}_2\text{N}$ .

**Der Dreifach-Wasserstoff-Phosphor:**  $\text{H}_3\text{P}$  ist ein farbloses, nicht selbstentzündliches Gas von 1.18 specifischem Gewicht und unangenehmem Knoblauchgeruch, in Wasser unlöslich. Durch einen brennenden Körper entflammt, brennt er mit stark leuchtender Flamme unter Bildung von Wasser und Phosphorsäure, welche weisse Nebel bildet.

Die Darstellung dieses Phosphorwasserstoffs fällt zusammen mit der vorhin besprochenen Darstellung der unterphosphorigen

Säure. Indessen ist das Gas, welches man durch Erhitzen von Phosphor mit den wässrigen Lösungen der Oxydhydrate von Kalium, Natrium, Barium oder Calcium wie auch durch Eintragen von Phosphorcalcium in Wasser erhält, stets selbstentzündlich. Dies rührt daher, dass dem so dargestellten Gase immer kleine Mengen des flüchtigen flüssigen, sich leicht von selbst entzündenden Zweifach-Wasserstoffphosphors beigemischt sind, welcher sich gleichzeitig mit jenem bildet (s. S. 262), und der auch anderen brennbaren Gasen, z. B. Wasserstoff, Kohlenoxyd, wenn in denselben kleine Mengen davon verdunstet sind, die Fähigkeit verleiht, an der Luft zu entflammen.

Die Darstellung des durch einen Gehalt an flüssigem Phosphorwasserstoff selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases erheischt einige Vorsicht, mag man dasselbe durch Erhitzen von Phosphor mit Kalilauge oder durch Eintragen von Phosphorcalcium in Wasser bereiten. Wollte man Phosphor in einem mit fest aufgesetztem Gasleitungsrohr versehenen, etwa halb gefüllten Kölbchen mit Kalilauge erhitzen, so würde das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas schon in der Flasche auf Kosten des darin vorhandenen Sauerstoffs der Luft entflammen, und die dadurch erzeugte Wärme würde eine so rasche Ausdehnung der übrigen Luft in dem Kölbchen zur Folge haben, dass letzteres unter Explosion zertrümmert werden kann. Um dem vorzubeugen, ist es rathsam, das Kölbchen bis weit in den Hals hinein mit Kalilauge zu füllen, das mit dem andern Ende unter Wasser mündende Gasleitungsrohr lose aufzusetzen, und den Kork erst dann fest einzufügen, wenn in dem übrig gebliebenen kleinen Luftraum der Sauerstoff durch die erste Gasblase des Phosphorwasserstoffs consumirt ist. Das Gasleitungsrohr muss ziemlich weit und vorn mit warmem Wasser abgesperrt sein, damit mechanisch mit fortgerissener Phosphor das Rohr nicht verstopft.

Um selbstentzündliches Gas mittelst braunen Phosphorcalciums darzustellen, bereitet man sich letzteres in Form erbsengrosser Kugeln, und lässt diese nach und nach durch ein weites Rohr in eine doppelt tubulirte Woulff'sche Flasche fallen, welche zur Hälfte mit lauwarmem Wasser gefüllt ist, und deren anderer Tubulus das Ende des Gasleitungsrohrs umschliesst. Jenes, mit gut schliessendem Kork eingefügte, weite Rohr, welches zum Eintragen der Phosphorcalcium-Kugeln dient, muss dicht unter der Ober-

fläche der Flüssigkeit enden, und oben durch ein Körtchen verschliessbar sein. Ehe Phosphorcalcium eingetragen wird, muss alle Luft aus der Woulff'schen Flasche durch Kohlensäure vollständig ausgetrieben sein, um so zu vermeiden, dass das Gas sich im Innern des Gefässes entzünde.

Man beobachtet, dass über Wasser längere Zeit aufbewahrtes Phosphorwasserstoffgas seine Selbstentzündlichkeit verliert, und dass dann eine dünne, braune Haut die Gefässwand wie die Oberfläche des Wassers bekleidet. Der Grund dieser Erscheinung liegt in der Unbeständigkeit des anfangs darin vorhandenen Zweifach-Wasserstoffphosphors, der sich von selbst leicht in Dreifach-Wasserstoffphosphor und braunen amorphen Phosphor umsetzt:  $3 \text{H}_2\text{P} = 2 \text{H}_3\text{P} + \text{P}$ .

Um dem selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgase schnell den Zweifach-Phosphorwasserstoff zu entziehen, und es so nicht selbstentzündlich zu machen, braucht man das Gas aus der Woulff'schen Flasche nur durch ein mit Kältemischung umgebenes Uförmiges Rohr zu leiten, in welchem sich der flüssige Phosphorwasserstoff condensirt. Auf diese Weise wird letzterer in der That dargestellt.

Man gewinnt den reinen, nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff unmittelbar, wenn man Phosphorcalcium statt in Wasser in Salzsäure einträgt, oder wenn man Phosphor, statt mit wässriger, mit alkoholischer Kalilauge erhitzt. Salzsäure und Alkohol scheinen demnach die Bildung des flüssigen Phosphorwasserstoffs zu hindern, oder diese Verbindung sofort zu zersetzen.

Das reine, nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas wird beim Hindurchleiten durch Salpetersäure, welche wenig rothe rauchende Salpetersäure beigemischt enthält, selbstentzündlich. Man darf annehmen, dass hierbei von den drei Wasserstoffatomen des Phosphorwasserstoffs eines durch die Untersalpetersäure oxydirt und so Zweifach-Wasserstoffphosphor gebildet wird.

Das Phosphorwasserstoffgas unterscheidet sich von dem ähnlich zusammengesetzten Ammoniak nicht bloss durch seine Unlöslichkeit in Wasser, sondern auch dadurch, dass es weder mit Salzsäure noch mit Sauerstoffsäuren chemische Verbindungen eingeht, und doch entbehrt es der sogenannten basischen Eigen-

schaften des Ammoniaks nicht ganz. Lässt man trockenes Phosphorwasserstoffgas und Jodwasserstoffsäuregas zusammentreten, so vereinigen sich beide zu einer dem Ammoniumjodid analog zusammengesetzten Verbindung:  $H_4PJ$ , dem Phosphoniumjodid, welches in Würfeln schön krystallisirt und sich unverändert sublimiren lässt. Indessen ist dieselbe wenig beständig; sie wird durch Wasser in Jodwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoff zerlegt.

Der **Zweifach-Wasserstoff-Phosphor**:  $H_2P$ , welcher sich aus dem selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff flüssig absetzt, wenn man denselben durch eine mit Kältemischung umgebene Röhre leitet (s. S. 261), ist eine farblose, stark lichtbrechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, die in Berührung mit der Luft sofort entflammt, weshalb ihre Behandlung Vorsicht erheischt. Dieser flüssige Phosphorwasserstoff erleidet allmählich, selbst in hermetisch verschlossenen Röhren, eine Zersetzung in amorphen Phosphor und Phosphorwasserstoffgas, welches letztere auf die Röhrenwände einen solchen Druck ausübt, dass schliesslich Explosion erfolgt. Es ist deshalb nicht thunlich, den flüssigen Phosphorwasserstoff in Glasröhren einzuschmelzen und aufzubewahren.

### Verbindungen des Phosphors mit den Haloiden.

Wir kennen von den Verbindungen des Phosphors mit Chlor und mit Brom je zwei, in denen der Phosphor als drei- und als fünfwerthiges Element fungirt, den Dreifach-Chlor- resp. Bromphosphor und den Fünffach-Chlor- resp. Bromphosphor. Merkwürdiger Weise ist ein Fünffach-Jodphosphor nicht dargestellt, aber neben dem Dreifach-Jodphosphor ist ein Zweifach-Jodphosphor bekannt, welcher, wie der flüssige Zweifach-Wasserstoffphosphor, den Phosphor als zweiwerthiges Element enthält. Man kann diese Substanz übrigens auch als Verbindung zweier Atome des einwerthigen Radicals  $PJ_2$  ansehen, worin der Phosphor drei-

werthig auftritt:  $PJ_2 \cdot PJ_2$ , ihr Moleculargewicht ist dann doppelt so gross anzunehmen.

Die Haloide besitzen grosse Verwandtschaft zum Phosphor, und deshalb lassen sich alle jene Verbindungen leicht unmittelbar aus ihren Bestandtheilen zusammensetzen. Die grosse Verwandtschaft einerseits des Phosphors zum Sauerstoff und anderseits der Haloide zum Wasserstoff ist Ursache, dass jene Verbindungen sich leicht und unter Wärmeentwicklung mit Wasser zersetzen.

### Dreifach-Chlorphosphor (Phosphorchlorür).

Zusammensetzung:  $PCl_3$ . — Der Dreifach-Chlorphosphor, eine farblose, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit, ist auf folgende Weise leicht in grosser Menge zu gewinnen. Man bringt in eine geräumige tubulirte Retorte, deren Boden mit trockenem Sand 1 Centimeter hoch bedeckt ist, und nachdem durch Einleiten von Kohlensäure die Luft ausgetrieben ist, mit Papier gut abgetrocknete Stangen von Phosphor, verbindet den Hals der Retorte mit einem Kühlapparat und diesen mit Vorlage, und leitet einen raschen Strom trocknes Chlor ein. Der Phosphor entflammt in der Atmosphäre von Chlor, schmilzt und verbrennt mit fahler Flamme zu Dreifach-Chlorphosphor, welcher abdestillirt. Der Process muss so geregelt werden, dass das Chlor nicht im Ueberschuss vorhanden ist, was theils durch Schwächung des Chlorstroms, theils durch stärkeres Erhitzen der den Phosphor enthaltenden Retorte erreicht werden kann. Ein Ueberschuss von Chlor bewirkt die Bildung von festem Fünffach-Chlorphosphor. Hat man anderseits durch zu starkes Erhitzen zu viel Phosphordampf erzeugt, so sieht man in dem Kühler und der Vorlage gelben amorphen Phosphor sich ablagern. Bei Anwendung von 1 Kilo Phosphor und mehr ist es rathsam, aus mehreren Kolben zugleich Chlor zu entwickeln. Der Dreifach-Chlorphosphor fliesst dann in gleichmässigem Strahl in die Vorlage ab.

Dieses Produkt ist nie ganz rein, entweder hält es Fünffach-Chlorphosphor aufgelöst oder freien Phosphor suspendirt. Im letz-

tern Falle genügt einfache Rectification, um die Verbindung von Phosphor ziemlich frei zu gewinnen. Im ersten Falle digerirt man das Produkt mit etwas Phosphor, womit sich der Fünffach-Chlorphosphor in Dreifach-Chlorphosphor umwandelt, und destillirt. Der übergegangene Dreifach-Chlorphosphor enthält dann nur noch kleine Mengen von freiem Phosphor gelöst, für welchen der Dreifach-Chlorphosphor überhaupt ein gutes Lösungsmittel ist.

Er ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von 1.51 specifischem Gewicht, hat 4.7 Dampfdichte, siedet constant bei 78°, raucht stark an feuchter Luft, und zersetzt sich mit Wasser unter beträchtlicher Erhitzung schnell in phosphorige Säure und Salzsäure. — Mit Chlor vereinigt es sich unter starker Wärmeentwicklung zu festem Fünffach-Chlorphosphor.

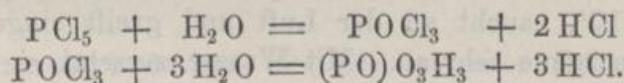
---

### Fünffach-Chlorphosphor (Phosphorchlorid).

Zusammensetzung:  $\text{PCl}_5$ . — Die Darstellung dieser festen, flüchtigen Verbindung geschieht leicht durch unmittelbare Vereinigung von Dreifach-Chlorphosphor mit 2 Atomen Chlor, am Besten so, dass man eine geräumige weithalsige Flasche zur Hälfte mit Dreifach-Chlorphosphor füllt, sie mit einer starken Glasplatte, die in der Mitte ungefähr 1.5 Centimeter weit durchbohrt ist, bedeckt, und dass man mit einem weiten, durch die runde Oeffnung der Glasplatte hindurchgehenden Gasleitungsrohr, dessen Mündung mit dem Dreifach-Chlorphosphor nicht in Berührung kommen darf, trockenes Chlorgas einleitet. Das Chlor wird rasch verschluckt und die Flüssigkeit erhitzt sich, weshalb das Gefäss von Anfang an gut zu kühlen ist. Die Masse muss von Zeit zu Zeit mit einem starken Glasstab durchgerührt und zerstoßen werden, um allen Dreifach-Chlorphosphor gleichmässig mit Chlor in Berührung zu bringen und mit Chlor zu sättigen. Die Umwandlung ist vollendet, wenn nach schliesslichem Füllen der ganzen Flasche mit Chlor, dasselbe nach längerem Stehen in dem gut verschlossenen Gefässe nicht mehr verschluckt wird.

Eine andere Darstellungsmethode ist die, dass man Phosphor in Schwefelkohlenstoff löst und in diese Lösung Chlor leitet, wobei sich der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Fünffach-Chlorphosphor krystallinisch abscheidet.

Derselbe bildet eine weisse, krystallinische, an der Luft stark rauchende Masse, sublimirt bei  $100^{\circ}$  ohne zu schmelzen, schmilzt aber, unter Druck, bei circa  $148^{\circ}$ . Sein Dampf wirkt stark reizend auf die Respirationsorgane, daher ist beim Experimentiren mit diesem Körper Vorsicht geboten. Das Abwägen und Einfüllen dieser Substanz muss unter gut ziehenden Abzugsvorrichtungen geschehen. Seine Dampfdichte beträgt 3.6. — Wirft man davon in Wasser, so erfolgt sofort Zersetzung unter Zischen und beträchtlicher Wärmeentwicklung, und man sieht auf dem Boden des Gefässes zunächst ein farbloses Oel sich ansammeln, welches unter Aufwallen in kurzer Zeit wieder verschwindet. Dieses Oel ist Phosphoroxychlorid:  $\text{POCl}_3$ , d. i. das Chlorid der dreibasischen Phosphorsäure. Dasselbe zersetzt sich mit Wasser weiter in Phosphorsäure und Salzsäure:



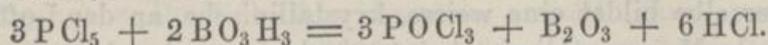
Die Neigung des Fünffach-Chlorphosphors, zwei Chloratome gegen ein Sauerstoffatom auszutauschen, machen denselben zu einem werthvollen Agens für Hervorbringung von Chlorverbindungen, die auf anderem Wege schwer sich würden gewinnen lassen. Wir haben S. 191 gelernt, dass Schwefelsäurehydrat, mit Fünffach-Chlorphosphor erhitzt, sich damit in Chlorsulfonsäure, Phosphoroxychlorid und Salzsäure verwandelt.

---

### Phosphoroxychlorid.

Zusammensetzung:  $\text{POCl}_3$ . — Man erhält diese, äusserlich dem Dreifach-Chlorphosphor ähnliche, flüchtige Flüssigkeit, welche langsam sich beim Stehen des Fünffach-Chlorphosphors an feuchter Luft bildet, am Besten durch Behandeln des letzteren mit

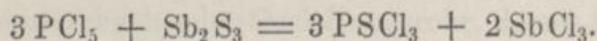
verschiedenen Hydraten oder mit Verbindungen, welche chemisch gebundenes Wasser leicht abgeben. Ganz besonders eignet sich hierzu die gewöhnliche krystallisirte Borsäure, welche dabei in Borsäureanhydrid übergeht:



Man mischt Fünffach-Chlorphosphor und käufliche Borsäure in den nach vorstehender Gleichung berechneten Mengenverhältnissen, d. h. etwa 5 Gewichtstheile des ersteren mit 1 Gewichtstheil Borsäure in einer Retorte und erwärmt. Chlorwasserstoff entweicht in Strömen und Phosphoroxychlorid destillirt in die gut zu kühlende Vorlage über. Die zuletzt in der Retorte bleibende wasserfreie Borsäure kann nach Auflösen in heissem Wasser und, nachdem sie daraus krystallisirt ist, wiederholt zu gleichem Zwecke benutzt werden.

Das Phosphoroxychlorid ist eine farblose, in Wasser untersinkende und damit sich schnell zersetzende, flüchtige Flüssigkeit von starkem Geruch. Sie hat 1.7 specifisches Gewicht, siedet constant bei 110°, raucht an der Luft und greift eingeathmet die Respirationsorgane sehr an. Mit Wasser zersetzt sie sich leicht in Salzsäure und dreibasische Phosphorsäure.

Dem Phosphoroxychlorid entspricht ein Phosphorschwefelchlorid:  $\text{PSCl}_3$ , eine bei 124° siedende farblose Flüssigkeit von 1.6 specif. Gewicht, welche gleichfalls an der Luft raucht und sich mit Wasser langsam in Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt. Man erhält diese Verbindung durch Behandeln von Fünffach-Chlorphosphor mit Schwefelmetallen, z. B. Schwefelantimon:



## Phosphorbromide.

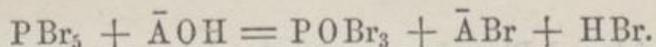
**Dreifach-Bromphosphor:**  $\text{PBr}_3$  ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, beinahe dreimal schwerer als Wasser, siedet bei 175°, und verhält sich der entsprechenden Chlor-

verbindung ganz ähnlich. Man gewinnt den Dreifach-Bromphosphor am Besten auf die Weise, dass man eine gewogene Menge Phosphor in etwa der achtfachen Menge Schwefelkohlenstoff löst, und in diese Lösung die erforderliche Menge Brom, d. h. 3 Atome Brom auf 1 Atom Phosphor, eintropfen lässt. Ist die Reaction beendet und alles Brom consumirt, so wird zuerst der Schwefelkohlenstoff aus dem Wasserbade, hernach der Dreifach-Bromphosphor über freiem Feuer abdestillirt.

**Fünffach-Bromphosphor:**  $PBr_5$ . Er wird eben so wie die vorige Verbindung dargestellt, nur mit dem Unterschiede, dass man auf 1 Atomgewicht Phosphor 5 Atomgewichte Brom abwägt und im Schwefelkohlenstoff sich mit einander verbinden lässt.

Er ist eine gelb gefärbte, feste, krystallinische Substanz, weniger beständig als der Fünffach-Chlorphosphor, zerlegt sich bei  $100^\circ$  in Dreifach-Bromphosphor und Brom, verhält sich gegen Wasser und Wasser enthaltende Stoffe ähnlich, wie die entsprechende Chlorverbindung.

**Phosphoroxybromid:**  $POBr_3$  ist eine feste krystallisirende Verbindung, die bei  $45^\circ$  schmilzt und bei  $195^\circ$  siedet. Man gewinnt es, neben Essigsäurebromid, durch Behandeln von Fünffach-Bromphosphor mit Essigsäurehydrat:



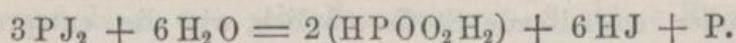
### Phosphorjodide.

Wie schon oben bemerkt, ist ein Fünffach-Jodphosphor noch nicht dargestellt, nur Dreifach- und Zweifach-Jodphosphor sind bekannt. Beide werden auf gleiche Weise erhalten, nämlich durch Eintragen der erforderlichen Mengen Jod in eine Schwefelkohlenstofflösung von Phosphor.

**Dreifach-Jodphosphor:**  $PJ_3$ . — Ist in Schwefelkohlenstoff leicht löslich, scheidet sich in rothen Krystallen aus, wenn die nach Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs bleibende Lösung

in Kältemischung gestellt wird. Er schmilzt bei  $55^{\circ}$ , zersetzt sich leicht mit Wasser in Jodwasserstoff und phosphorige Säure, giebt durch Erhitzen auf seine Siedetemperatur Jod aus.

**Zweifach-Jodphosphor:**  $PJ_2$ . — Kann ausser auf die vorhin angegebene Weise leicht auch dadurch bereitet werden, dass man in einem mit Kohlensäure gefüllten Gefässe Jod und Phosphor in den berechneten Gewichtsmengen zusammenbringt. Durch blosse Berührung vereinigen sich beide unter lebhafter Reaction zu einer dunklen Flüssigkeit, die, nachdem vollständige Vereinigung durch Erhitzen erzielt ist, beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Durch Auflösen in heissem Schwefelkohlenstoff und Erkalten erhält man den Zweifach-Jodphosphor in hell orangeröthen Blättchen oder Prismen. Er schmilzt bei  $110^{\circ}$  zu einer hellrothen Flüssigkeit, wird durch Wasser in Jodwasserstoffsäure, phosphorige Säure und gelben Phosphor zersetzt:



### Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.

Schwefel und Phosphor vereinigen sich in mehreren Verhältnissen. Sie haben sehr grosse Verwandtschaft zu einander. Beim Erhitzen der Mischung erfolgt bedeutende Wärmeentwicklung, so dass man sie nur in ganz kleinen Mengen zusammenschmelzen darf, wenn man sich nicht der Gefahr heftiger Explosionen aussetzen will.

Indessen besitzen wir in dem indifferenten rothen amorphen Phosphor ein Mittel, um leicht und gefahrlos grössere Mengen Schwefelphosphor darzustellen. Man erhitzt ein inniges Gemisch von rothem Phosphor mit gepulvertem Schwefel in einem damit ziemlich gefüllten, bedeckten hessischen Tiegel, erst gelinde und, wenn die Reaction erfolgt ist, stärker. Beide Elemente vereinigen sich in dem Augenblicke, wo der rothe Phosphor in den gewöhnlichen Phosphor übergeht, zwar auch unter starker Wärmeentwicklung, aber ohne Explosion. Bei Anwendung von über-

schüssigem Schwefel entsteht Fünffach-Schwefelphosphor  $P_2S_5$ , mit überschüssigem Phosphor Phosphorsubulfür  $P_4S_3$ .

**Fünffach-Schwefelphosphor:**  $P_2S_5$  kann auch dargestellt werden durch Erhitzen von gelbem Phosphor mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Glasröhren auf  $210^\circ$ . Nach dem Erkalten ist die Verbindung in langen gelben Nadeln auskrystallisirt; sie schmilzt bei  $275^\circ$  und siedet ohne Zersetzung bei etwa  $530^\circ$ . Mit Wasser zersetzt sie sich in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff.

**Phosphorsubulfür:**  $P_4S_3$  ist schon in kaltem Schwefelkohlenstoff leicht löslich, krystallisirt in gelben rhombischen Prismen von  $166^\circ$  Schmelzpunkt, und wird von Wasser nur langsam unter Bildung von Schwefelwasserstoff und phosphoriger Säure zersetzt. — Endlich ist noch ein Phosphorsulfür von der Zusammensetzung:  $PS_2$  durch Erhitzen von gelbem Phosphor, Schwefel und Schwefelkohlenstoff dargestellt worden, welcher in gelben Nadeln krystallisirt. Seine Dampfdichte spricht dafür, dass es ein dreifach so hohes Molekulargewicht hat =  $P_3S_6$ .

## A r s e n.

(Chemisches Zeichen: As. — Atomgewicht: 75.)

Was im täglichen Leben Arsen oder Arsenik genannt wird, ist nicht das Element Arsen, sondern die Sauerstoffverbindung desselben, welche der Chemiker als arsenige Säure bezeichnet. Diese ist eine weisse Substanz, das Element Arsen dagegen metallglänzend, von eisengrauer Farbe.

Das Arsen kommt in der Natur sowohl gediegen, wie in chemischen Verbindungen vor. Das gediegene Arsen findet sich zuweilen krystallisirt, gewöhnlich in derben Stücken, welche sich schaalig abblättern. In dieser Gestalt führt es den mineralogischen Namen: Scherbenkobalt. — Von seinen im Mineralreich sich findenden Verbindungen sind die wichtigsten Arsenik-