

gien darbieten, so sind es doch vorzüglich ihre chemischen Charaktere, ihr chemischer Typus, die eine auffallende Uebereinstimmung zeigen. Die wichtigeren gemeinsamen Charaktere von Chlor, Brom, Jod und Fluor sind folgende:

Sie vereinigen sich mit Metallen zu salzartigen Verbindungen.

1. Sie verbinden sich mit sehr vielen Körpern direct und bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich aber mit den Metallen, zu welchen sie sehr starke Affinitäten zeigen. Ihre Verbindungen mit den Metallen besitzen diejenigen Eigenschaften, die man salzartige nennt, und die man früher als für diejenige Classe von Verbindungen, die man mit dem Namen Salze bezeichnete, charakteristische hielt. Nur den vier Elementen Chlor, Brom, Jod und Fluor kommt die Fähigkeit zu, mit Metallen direct salzartige Verbindungen zu bilden.

Sie vereinigen sich mit Wasserstoff zu den Wasserstoffsäuren.

2. Sie haben alle eine sehr energische Verwandtschaft zum Wasserstoff, mit dem sie sich alle nur in einem Verhältnisse, nämlich zu je einem Aequivalent vereinigen. Ihre Verbindungen mit Wasserstoff sind die sogenannten Wasserstoffsäuren, coërcible, in Wasser ausserordentlich lösliche Gase von dem Charakter starker Säuren. Sie röthen Lackmus energisch und neutralisiren Basen vollständig, nicht dadurch, dass sie sich mit ihnen ohne Zersetzung vereinigen, sondern dadurch, dass der Wasserstoff der Säuren mit dem Sauerstoff der Basis (des Metalloxydes) Wasser bildet, und eine Verbindung des Metalls mit dem Radical der Wasserstoffsäure (Chlor, Brom, Jod, Fluor) entsteht. Auch durch ihren Geschmack, ihre lösende Einwirkung auf Metalle sind sie von den Sauerstoffsäuren nicht zu unterscheiden. Im gasförmigen Zustande bestehen sie alle aus gleichen Volumina ihrer Bestandtheile, die ohne Condensation vereinigt sind, das Aequivalentvolumen derselben ist = 4 Vol. und das Aequivalentvolumen der in Rede stehenden Elemente = 2 Vol.

Charakter der Wasserstoffsäuren.

Wegen der Eigenschaft dieser Elemente, sich mit Metallen zu Salzen oder wenigstens salzähnlichen Verbindungen zu vereinigen, hat man dieselben collectiv Salzbildner, *Corpora halogenia*, auch wohl Haloide, und ihre Verbindungen mit den Metallen Haloidsalze genannt.

Chlor, Brom Jod und Fluor fasst man unter der Bezeichnung Salzbildner zusammen.

## Phosphor.

Symbol P. Aeq. 31. Specif. Gewicht des gewöhnlichen = 1,826; des rothen = 2,10 (Wasser = 1). Specif. Gewicht des Phosphordampfes 4,5 bei 1040° C. (Atmosph. Luft = 1).

Der Phosphor bietet ein sehr prägnantes Beispiel der Allotropie dar (siehe S. 69). Er kann nämlich unter gewissen Umständen eine so durchgreifende Verschiedenheit seiner Eigenschaften zeigen, wie sie oft kaum auffallender Körper von verschiedener Natur, verschiedene Elemente darbieten. Wenn daher die Eigenschaften des Phosphors geschildert werden sollen, so müssen die beiden allotropischen Modificationen desselben, der



gewöhnliche Phosphor und der rothe oder sogenannte amorphe Phosphor, auseinandergehalten werden.

A. Gewöhnlicher Phosphor. Bei mittlerer Temperatur stellt derselbe einen nahezu farblosen bis schwach gelblichen durchscheinenden, wachsglänzenden und unangenehm knoblauchähnlich riechenden, festen Körper von der Consistenz des Wachses dar, der sich auch wie dieses mit dem Messer schneiden lässt. In der Kälte dagegen ist er spröde. Sein specifisches Gewicht ist 1,826. Wird der Phosphor bis auf  $+ 44^{\circ}\text{C}$ . erwärmt, so schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die in der Kälte wieder erstarrt; bis auf etwa  $290^{\circ}\text{C}$ . in einer Retorte, sonach bei Luftabschluss erhitzt, siedet er, und verwandelt sich in einen farblosen Dampf von 4,5 specif. Gewicht. Wird dagegen der Phosphor bei Luftzutritt nur etwa bis  $60^{\circ}\text{C}$ . erwärmt, so entzündet er sich und verbrennt mit glänzend weisser Flamme zu Phosphorsäure. Der Phosphor gehört überhaupt zu den am leichtesten entzündlichen Körpern, denn seine Entzündung erfolgt nicht allein durch Wärme, sondern sogar schon durch blosses Reiben desselben an einem rauhen Körper, sowie dadurch, dass man auf die Oberfläche von unter Wasser geschmolzenem Phosphor reines Sauerstoffgas leitet. Je feiner vertheilt der Phosphor ist, desto leichter entzündlich ist er, und sehr fein zertheilter entzündet sich zuweilen von selbst ohne bemerkbare äussere Veranlassung. Dieser leichten Entzündlichkeit, sowie überhaupt seiner hohen Oxydationsfähigkeit wegen bewahrt man den Phosphor stets unter Wasser, in welchem er unlöslich ist, auf. Es ist der Phosphor um so mehr ein nur mit grosser Vorsicht zu handhabender Körper, als die Brandwunden, die er erzeugt, sehr schmerzhaft sind und meist in bösertige Eiterung übergehen. Auf der leichten Entzündlichkeit durch Reibung beruht seine Anwendung zu unseren Streichzündhölzchen.

Wenn man mit einer Phosphorstange an eine Mauer schreibt, so bleiben die Schriftzüge im Dunkeln eine Zeitlang leuchtend, und auch der Phosphor selbst leuchtet im Dunkeln. Dieses Leuchten des Phosphors ist eine charakteristische Eigenschaft desselben, der er auch seinen Namen verdankt ( $\varphi\omega\varsigma$ , Licht, und  $\varphi\acute{o}\rho\omicron\varsigma$ , Träger), und die Folge der Oxydation des Phosphors. Der Phosphor oxydirt sich nämlich an der Luft liegend schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem er dabei stets von einem leichten Rauche umgeben ist, und fort und fort abnimmt, bis er endlich vollständig verschwunden und in eine syrupähnliche, stark saure Flüssigkeit: ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure, verwandelt ist. Diese Oxydation des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur nennt man auch wohl seine langsame Verbrennung. Der Rauch, der den sich bei mittlerer Temperatur oxydirenden Phosphor umgiebt, wurde früher für phosphorige Säure gehalten, dann für salpetrigsaures Ammoniak; gegenwärtig giebt man ihm abermals eine andere Deutung, auf welche wir weiter unten (Ozon) eingehen werden.

Gewöhnlicher Phosphor.

Der Phosphor kann destillirt werden.

Ist einer der leichtentzündlichsten Körper.

Muss unter Wasser aufbewahrt werden.

Er leuchtet im Dunkeln.

Langsame Verbrennung des Phosphors.



Er ist ein Ozonisationsmittel.

Wenn Phosphor in Stücken mehrere Stunden lang in grossen lufthaltenden Flaschen, zur Hälfte von etwas Wasser bedeckt, bei mittlerer Temperatur liegen gelassen wird, so erlangt die in den Flaschen enthaltene Luft dadurch sehr merkwürdige Eigenschaften, namentlich einen eigenthümlichen Geruch — der nicht von den Oxydationsproducten des Phosphors abhängt, denn er zeigt mit dem Geruche der letzteren keinerlei Aehnlichkeit, und ist auch dann noch zu bemerken, wenn die Flaschen sorgfältig mit Wasser ausgespült sind — und sehr energische oxydirende Fähigkeiten, die Luft wird dadurch „ozonisirt“ (siehe Ozon).

Der Phosphor kann auch in Krystallen erhalten werden, wenn man Schwefel mit Phosphor unter Wasser zusammenschmilzt, wobei aus der geschmolzenen Masse sich ein Theil des Phosphors in Krystallen abscheidet. Auch aus seinen Lösungsmitteln scheidet er sich bei langsamer Verdunstung in Krystallen ab. Die Grundform der Phosphorkrystalle ist das Rhombendodekaëder.

Der Phosphor ist in Wasser so gut wie unlöslich, dagegen löst er sich, wenngleich schwierig, in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen, sehr leicht und reichlich aber in Schwefelkohlenstoff. Wird die Lösung des Phosphors in letzterem Lösungsmittel auf Papier verdunsten gelassen, so fängt der nach dem Verdunsten im Papier zurückbleibende, ausserordentlich fein vertheilte Phosphor von selbst Feuer und verbrennt zu Phosphorsäure.

Salpetersäure und Königswasser lösen in der Wärme den Phosphor auf, indem sie ihn zu Phosphorsäure oxydiren, Chlor und Brom verbinden sich damit unter Feuererscheinung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Mit den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden gekocht, geht er in Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorige Säure über.

Der gewöhnliche Phosphor ist ein sehr heftig wirkendes Gift.

Er ist ein heftiges Gift.

Rother Phosphor.

**B. Rother, amorpher Phosphor.** Wenn gewöhnlicher Phosphor längere Zeit dem Lichte unter Wasser ausgesetzt bleibt, so wird er undurchsichtig, an der Oberfläche gelb, röthlich und endlich rein roth. Eine ähnliche Veränderung erleidet der gewöhnliche Phosphor, wenn man ihn in einer sauerstofffreien Atmosphäre längere Zeit bei einer seinem Siedepunkte nahen Temperatur von ungefähr 250° C. erhält. Er verwandelt sich dadurch nämlich in eine allotropische Modification: den sogenannten rothen Phosphor, welche mit der gewöhnlichen kaum mehr Uebereinstimmung zeigt, wie zwei dem Wesen nach verschiedene Körper.

Grosse Differenz seiner Eigenschaften von denen des gewöhnlichen Phosphors.

Der rothe Phosphor stellt ein tief roth gefärbtes amorphes Pulver dar, ist vollkommen geruchlos, kann bis auf 250° C. erhitzt werden, ohne zu schmelzen, besitzt ein etwas höheres specifisches Gewicht, wie der gewöhnliche: 2,10, eine geringere specifische Wärme, leuchtet nicht im Dunkeln, entzündet sich nicht durch Reiben, verändert sich bei gewöhn-



licher Temperatur an der Luft nicht, ist überhaupt viel weniger entzündlich, indem er bis auf etwa 200° C. an der Luft erhitzt werden muss, um sich zu entzünden, ist unlöslich in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors, namentlich in Schwefelkohlenstoff, und nichtgiftig. Beim Zusammenreiben mit verschiedenen Metalloxyden und Superoxyden entzündet sich der rothe Phosphor mehr oder minder leicht, und verbrennt mit oder ohne Explosion.

Der rothe Phosphor ist nicht giftig.

Wird der rothe Phosphor in einer Atmosphäre von Kohlensäure auf 260° C. erhitzt, so verwandelt er sich ohne Gewichtsveränderung wieder in gewöhnlichen Phosphor.

Durch Erhitzen bis auf 260° C. verwandelt er sich wieder in gewöhnlichen Phosphor.

Da sonach diese beiden allotropischen Modificationen in einander übergeführt werden können ohne alle Gewichtsveränderung und bei Ausschluss aller Affinitätswirkungen, da ferner bei aller Verschiedenheit der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser beiden Modificationen dieselben doch absolut identische Verbindungen geben, so kann man den Grund der Verschiedenheiten nur in molekulären Veränderungen suchen, d. h. man ist genöthigt anzunehmen, dass unter der Einwirkung des Lichtes, der Wärme etc. die kleinsten Moleküle des Phosphors sich anders zu lagern vermögen, und durch diese verschiedene Lagerung der Moleküle die Differenz der Eigenschaften bedingt sei.

Auch in einer schwarzen allotropischen Modification kann der Phosphor auftreten; man erhält dieselbe zuweilen, wenn geschmolzener Phosphor plötzlich in eiskaltes Wasser gegossen wird; auch durch Einwirkung des Lichtes kann diese Modification in Gestalt einer schwarzen Kruste entstehen. Ihre Eigenschaften sind noch nicht näher gekannt.

Schwarzer Phosphor.

Vorkommen. Als solcher findet sich der Phosphor in der Natur nicht, wohl aber in Verbindung mit anderen Elementen in der Form phosphorsaurer Salze, die in der Natur sehr verbreitet sind. Namentlich reichlich finden sie sich im Thierorganismus, in welchem die Knochen zu  $\frac{2}{3}$  aus phosphorsauren Salzen bestehen.

Vorkommen.

Darstellung. Der Phosphor wird im Grossen fabrikmässig dargestellt, und zwar benutzt man zu seiner Darstellung gebrannte Knochen, die ein Gemenge von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk darstellen. Mittelst Schwefelsäure wird die Phosphorsäure abgeschieden und letztere mit gepulverter Kohle innig gemengt und getrocknet aus Steinzeug- oder Thonretorten bei Weissgluth der Destillation unterworfen. Die Kohle entzieht der Phosphorsäure ihren Sauerstoff und bildet damit Kohlenoxydgas, während der Phosphor überdestillirt und unter Wasser aufgefangen wird ( $\text{PO}_5 + 5\text{C} = 5\text{CO} + \text{P}$ ). Durch Schmelzen unter Wasser und Pressen durch Leder wird er gewöhnlich noch weiter gereinigt und hierauf in Stangenformen gegossen.

Darstellung.

Anwendung. Der Phosphor findet zur Bereitung der Streichzündhölzchen und als Rattengift Anwendung, ferner zur Darstellung der Phosphorverbindungen. Zur Darstellung mancher derselben wie der Schwefel-

Anwendung.



verbindungen des Phosphors, sowie zur Darstellung der Jod- und Bromwasserstoffsäure und gewisser organischer Verbindungen wird der amorphe Phosphor mit Vortheil benutzt. Früher wurde der Phosphor auch als Arzneimittel angewendet.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Der Phosphor wurde zuerst von Brand, einem Chemiker in Hamburg, um das Jahr 1669 entdeckt, der ihn durch Glühen von eingedampftem Harn gewann. Bald darauf stellten ihn auch Kunkel und Boyle dar, aber erst Gahn und Scheele ermittelten, dass er ein Hauptbestandtheil der Knochen sei, und lehrten ihn aus diesen darstellen.

In toxicologischer Beziehung ist es wichtig zu wissen, dass der Phosphor zuweilen arsenikhaltig ist.

### Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

Phosphor und Sauerstoff.

Der Phosphor verbindet sich mit Sauerstoff in drei Verhältnissen; die Oxyde des Phosphors sind sämmtlich Säuren. Diese Säuren sind:

|                                               | P  | O  |
|-----------------------------------------------|----|----|
| PO = Unterphosphorige Säure . . .             | 31 | 8  |
| PO <sub>3</sub> = Phosphorige Säure . . . . . | 31 | 24 |
| PO <sub>5</sub> = Phosphorsäure . . . . .     | 31 | 40 |

Wir werden die wichtigste derselben, die Phosphorsäure, zunächst ins Auge fassen.

### Phosphorsäureanhydrid. — Wasserfreie Phosphorsäure.

Formel PO<sub>5</sub>. Aeq. 71. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 44,44; Sauerstoff 55,56.

Eigenschaften.

Das Phosphorsäureanhydrid stellt eine weisse, schneeähnliche, flockig lockere Masse dar, welche sich leicht zusammenballen lässt, an der Luft begierig Wasser anzieht, dabei zu einer stark sauren Flüssigkeit zerfliesst und welche in Wasser geworfen ein Zischen verursacht, welches dem ähnlich ist, welches rothglühendes Eisen in Wasser getaucht veranlasst; es findet also bei der Vereinigung des Phosphorsäureanhydrids mit Wasser beträchtliche Wärmeentwicklung statt. Das Phosphorsäureanhydrid ist ziemlich leicht flüchtig und lässt sich schon bei der Hitze einer gewöhnlichen Weingeistlampe sublimiren.

Darstellung.

Darstellung. Das Phosphorsäureanhydrid erhält man durch Verbrennung von Phosphor in vollkommen trockener atmosphärischer Luft. Das Anhydrid setzt sich dabei in weissen schneeähnlichen Flocken am Boden und an den Wandungen des Gefässes ab, und muss so rasch wie möglich mit einem Platinspatel gesammelt und in einer vollkommen trockenen Flasche aufbewahrt werden.

Phosphorsäurehydrate.

Man kennt drei Phosphorsäurehydrate. Das Phosphorsäureanhydrid kann nämlich unter gewissen Umständen, bald ein, bald zwei, und bald auch drei Aequivalente Wasser chemisch binden, welches Wasser eigentliches Hydratwasser ist und bei der Neutralisation mit Basen durch letztere ganz oder zum Theil vertreten werden kann.

Ein-, zwei- und dreibasische Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure ist sonach eine mehrbasische Säure, d. h. eine solche, von der ein Aequivalent mehrere Aequivalente Basen zu sättigen vermag, oder, was dasselbe ist, welche sich in mehreren Verhältnissen mit Basen zu Salzen zu vereinigen vermag.

Die Hydrate der Phosphorsäure sind:

1.  $PO_5, HO =$  Einbasische Phosphorsäure oder Metaphosphorsäure.
2.  $PO_5, 2HO =$  Zweibasische Phosphorsäure oder Pyrophosphorsäure.
3.  $PO_5, 3HO =$  Dreibasische Phosphorsäure.

In den Salzen der einbasischen Phosphorsäure ist das Hydratwasser durch ein Aequivalent Basis vertreten.

Consti- tution und Salze derselben.

In den Salzen der zweibasischen Phosphorsäure sind beide Wasseräquivalente durch ebenso viele Aequivalente Basis ersetzt, oder es ist ein Aequivalent Wasser durch ein Aequivalent Basis ersetzt, während das andere Wasseräquivalent im Salze bleibt.

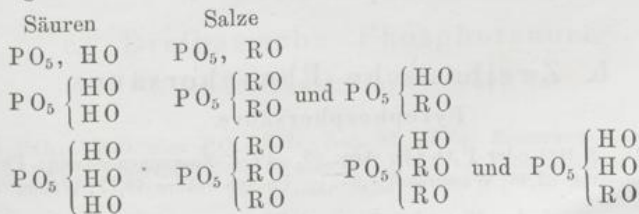
In den Salzen der dreibasischen Phosphorsäure sind entweder alle drei Wasseräquivalente, oder zwei, oder auch nur eines durch Basen ersetzt, so dass diese Säure also drei Reihen von Salzen bildet.

Betrachten wir alle Säuren als Wasserstoffsäuren, so ist

- die einbasische Phosphorsäure  $= PO_5, H$   
 die zweibasische Phosphorsäure  $= PO_7, 2H$   
 die dreibasische Phosphorsäure  $= PO_8, 3H$ .

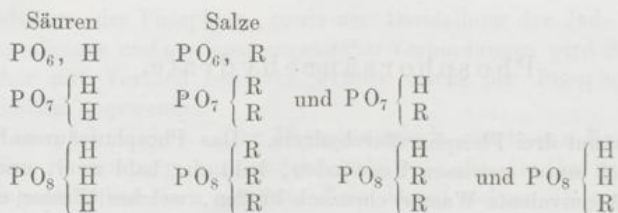
In den Salzen der einbasischen Säure ist dann H durch ein Metall vertreten, in den Salzen der zwei- und dreibasischen Säure sind die Wasserstoffäquivalente ganz oder zum Theil durch Metalle ersetzt.

Folgendes Schema erläutert diese Verhältnisse:



oder:





in welchen Formeln RO ein beliebiges Metalloxyd und R ein beliebiges Metall bedeutet.

### a. Einbasische Phosphorsäure.

#### Metaphosphorsäure.

Formel  $PO_5, HO$ , oder  $PO_6, H$ . Aeq. 80. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 38,75; Sauerstoff 60,00; Wasserstoff 1,25. — Phosphorsäure 88,8; Wasser 11,2.

Eigen-  
schaften.

Farblose glasige, oder eisähnliche durchsichtige Masse, in Wasser sich lösend, von rein saurem Geschmack und stark saurer Reaction. In der Rothgluth verdampfend. Wird wegen ihrer eis- oder glasähnlichen Beschaffenheit auch wohl glasige Phosphorsäure oder *Acidum phosphoricum glaciale* genannt.

Salpetersaures Silberoxyd und Baryt bewirken weisse Fällung. Albumin wird gefällt.

Die Auflösung der Salze der einbasischen Phosphorsäure, welche auf 1 Aeq. Säure nur 1 Aeq. Basis enthalten, wird durch salpetersaures Silberoxyd und Barytwasser weiss gefällt und die Auflösung der Säure fällt Albumin. Die einbasische Phosphorsäure, mit doppelt so viel Wasser als sie enthält, zusammengebracht, verwandelt sich in das Hydrat  $PO_5, 3 HO$ , mit eben so viel Wasser, als sie enthält, bildet sie  $PO_5, 2 HO$ .

Darstellung.

Darstellung. Man erhält die einbasische oder glasige Phosphorsäure durch Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure, wobei er unter starker Entwicklung von rothen Dämpfen von Untersalpetersäure in Phosphorsäure übergeht. Man destillirt, wenn die Oxydation beendet ist, die Salpetersäure ab, dampft den syrupdicken Rückstand der Retorte in einer Platinschale weiter ein und erhitzt ihn bis zum Schmelzen, worauf er beim Erkalten zu einer durchsichtigen glasähnlichen Masse erstarrt, welche eben die einbasische Phosphorsäure ist.

### b. Zweibasische Phosphorsäure.

#### Pyrophosphorsäure.

Formel  $P_2O_5, 2 HO$  oder  $P_2O_7, 2 H$ . Aeq. 89. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 34,83; Sauerstoff 62,93; Wasserstoff 2,24. — Phosphorsäure 79,77; Wasser 20,23.

Eigen-  
schaften.

Die zweibasische Phosphorsäure stellt eine sehr saure, in Wasser leicht lösliche, syrupdicke Flüssigkeit dar, welche mit Basen zwei Reihen

von Salzen bildet, von welchen die eine zwei Aequivalente Basis, die andere ein Aequivalent Basis und ein Aequivalent basisches Wasser enthält. In den Auflösungen dieser Salze bewirkt Barytwasser keinen Niederschlag, Silberoxyd einen weissen  $[(AgO)_2, PO_5]$ ; die Säure fällt Albumin nicht.

Barytwasser und Albumin bewirken keine Fällung.

Die wässrige Lösung dieser Säure, auch die verdünnte, verändert sich durch Wasserbindung bei gewöhnlicher Temperatur durch Jahre nicht, beim Erhitzen aber nimmt sie noch ein Aequivalent Wasser auf und verwandelt sich in dreibasische Phosphorsäure. — Die pyrophosphorsauren Salze, mit überschüssiger Basis geschmolzen, verwandeln sich ebenfalls in dreibasische Salze.

Darstellung. Man erhält die Pyrophosphorsäure durch vorsichtiges Erhitzen der dreibasischen Phosphorsäure bis zu  $417^{\circ} C.$ , wobei sie ihr drittes Wasseräquivalent verliert und zu zweibasischer Phosphorsäure wird. Aus dem zweibasisch-phosphorsauren Natron,  $(NaO)_2, PO_5$ , erhält man sie, indem man durch Fällung mit einem Bleioxydsalz daraus zweibasisch-phosphorsaures Bleioxyd darstellt und dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt:



Der Ausgangspunkt für die Darstellung der zweibasischen Phosphorsäure ist hier die Darstellung des zweibasisch-phosphorsauren Natrons, welches man sehr leicht durch Glühen aus dem dreibasischen Salze,  $PO_5 \begin{cases} 2 NaO \\ HO \end{cases}$ , erhält, das dabei das basische Wasser verliert, ohne selbes bei der Auflösung in Wasser wieder aufzunehmen.

Auch auf nassem Wege kann die dreibasische Phosphorsäure in zweibasische oder Pyrophosphorsäure verwandelt werden, nämlich durch Auflösen des dreibasischen phosphorsauren Silberoxyds in überschüssiger wässriger dreibasischer Phosphorsäure und Erwärmen. Hierbei wird zuerst nach der Formelgleichung:  $2 [(AgO)_3, PO_5] + (HO)_3, PO_5 = 3 [(AgO)_2, HO, PO_5]$  das saure Silbersalz der dreibasischen Phosphorsäure  $(AgO)_2, HO, PO_5$  gebildet, und dieses verliert bei weiterer Einwirkung der Wärme und der Phosphorsäure sein Wasser und geht in pyrophosphorsaures Silberoxyd über.

### c. Dreibasische Phosphorsäure.

#### Gewöhnliche Phosphorsäure.

Formel  $PO_5, 3HO$  oder  $PO_6, 3H$ . Aeq. 98. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 31,63; Sauerstoff 65,31; Wasserstoff 3,06. — Phosphorsäure 72,45; Wasser 27,55.

Eigenschaften. Die wässrige dreibasische Phosphorsäure hat im concentrirtesten Zustande Syrupsconsistenz, mischt sich aber in allen

Eigenschaften.



Salpetersaures Silberoxyd giebt einen gelben Niederschlag, Barytwasser und Albumin keinen.

Verhältnissen mit Wasser und bildet damit eine wasserklare, farblose stark sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit, welche nur sehr geringe ätzende Eigenschaften besitzt. Sie ist ein gutes Lösungsmittel für phosphorsauren Kalk, nicht aber für Metalle und Metalloxyde, mit denen sie meist unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen giebt. Sie ist eine schwächere Säure wie Salpetersäure und Schwefelsäure, allein da sie weniger flüchtig ist wie diese, so treibt sie in der Hitze dieselben aus ihren Verbindungen aus. Die dreibasische Phosphorsäure kann aus ihrer syrupdicken Lösung auch krystallisirt erhalten werden, und bildet dann vier- und sechsseitige geschobene Prismen. Die dreibasische Phosphorsäure fällt Albumin nicht und giebt auch mit Barytwasser keinen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in ihren Salzen einen zeisiggelben Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Silberoxyd. Die dreibasische Phosphorsäure bildet drei Reihen von Salzen, in welchen die drei Wasseräquivalente ganz oder zum Theil durch Basen ersetzt sind.

Wird die dreibasische Phosphorsäure abgedampft, so geht zuerst nur das nicht chemisch gebundene Wasser fort und es bleibt dreibasische Phosphorsäure als syrupähnliche Flüssigkeit; wird aber dieser Syrup noch stärker erhitzt, so verliert er ein Aequivalent basisches Wasser und bildet dann zweibasische Phosphorsäure, geglüht verwandelt sich diese in einbasische unter Verlust des zweiten Wasseräquivalents. Das dritte Wasseräquivalent aber kann ihr durch Erhitzen nicht entzogen werden, indem sie bei der Rothgluth anfängt, sich als einbasische Phosphorsäure zu verflüchtigen. Die Phosphorsäure ist aber eine sehr schwer flüchtige Säure, wie aus den soeben gemachten Angaben erhellt.

Darstellung.

Darstellung. Die dreibasische Phosphorsäure gewinnt man auf verschiedene Weise. Wenn man Phosphor mit Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydirt und nach der Auflösung sämmtlichen Phosphors die Salpetersäure durch Abdampfen verjagt, so bleibt dreibasische Phosphorsäure im Rückstand. Auch aus Knochenasche erhält man dreibasische Phosphorsäure durch Zerlegung mit Schwefelsäure. Die Knochenasche besteht nämlich im Wesentlichen aus dreibasisch-phosphorsaurem Kalk, der durch Digestion mit Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk und dreibasische Phosphorsäure zerlegt wird. Die vom schwefelsauren Kalk abfiltrirte saure Flüssigkeit wird abgedampft, geglüht, in Wasser aufgenommen und abermals bis auf etwa 320° C. erhitzt, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, und hierauf wieder in Wasser gelöst, wobei etwas phosphorsaure Bittererde unlöslich abgeschieden wird, die ebenfalls aus der Knochenasche stammt.

Vorkommen.

Vorkommen der Phosphorsäure. Freie Phosphorsäure ist in der Natur bisher noch nicht nachgewiesen worden, dagegen sind phosphorsaure Salze in allen drei Naturreichen sehr verbreitet. Im Thierreiche enthalten die Knochen reichliche Mengen von phosphorsaurem Kalk, während die Säfte des thierischen Organismus, namentlich das Blut,



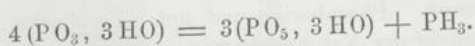
einen grossen Reichthum an phosphorsauren Alkalien zeigen. Im Pflanzenreiche sind vorzugsweise die Samen der Leguminosen und Cerealien durch einen vorwiegenden Gehalt an phosphorsauren Salzen ausgezeichnet. Im Mineralreiche sind phosphorsäurehaltige Mineralien sehr häufig, aber wenige, wie der Apatit, Wawellit, Osteolith u. m. a. enthalten grössere Mengen von Phosphorsäure an Basen gebunden.

## Phosphorige Säure.

Formel  $\text{P O}_3$ . Aeq. 55. — Des Hydrats:  $\text{P O}_3, 3 \text{ H O}$  oder  $\text{P O}_3, 3 \text{ H}$ . Proc. Zusammensetzung der wasserfreien Säure: Phosphor 56,36; Sauerstoff 43,64. — Des Hydrats: Phosphorige Säure 67,08; Wasser 32,92.

Die wasserfreie phosphorige Säure stellt eine weisse, sehr voluminöse, flockige, sublimirbare Masse dar von knoblauchähnlichem Geruch, welche aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und sich dabei so sehr erhitzt, dass sie sich von selbst entzündet und zu Phosphorsäure verbrennt. Eigen-schaften.

Das Hydrat der phosphorigen Säure, welche ebenfalls, wie aus der oben gegebenen Formel desselben erhellt, eine dreibasische ist, ist eine farblose, syrupähnliche, sehr saure Flüssigkeit, die durch vorsichtiges Verdunsten krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen verliert sie ihr Wasser nicht, sondern setzt sich in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas um: Sie ist ein sehr starkes Reductionsmittel und giftig.



Die phosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel, indem sie grosse Neigung besitzt, sich zu Phosphorsäure zu oxydiren, und daher der Luft und vielen Metalloxyden den Sauerstoff entzieht. Sie ist giftig.

Ihre Salze setzen sich beim Erhitzen in phosphorsaure und Phosphorwasserstoff um.

Darstellung. Am einfachsten erhält man das Hydrat der phosphorigen Säure durch Behandlung von Phosphorchlorür mit Wasser, wobei sich 3 Aeq.  $\text{H Cl}$  und 1 Aeq.  $\text{P O}_3, 3 \text{ H O}$  bilden:  $(\text{P Cl}_3 + 6 \text{ H O} = 3 \text{ H Cl} + \text{P O}_3, 3 \text{ H O})$ . Auch wenn Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt wird, bildet sich wasserhaltige phosphorige Säure, die in Tropfen abfliesst und aufgesammelt werden kann. Die wasserfreie phosphorige Säure erhält man, indem man vollkommen trockene atmosphärische Luft in langsamem Strome über überschüssigen Phosphor leitet, der sehr gelinde erwärmt wird. Darstellung.

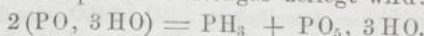


## Unterphosphorige Säure.

Formel  $\text{P.O. Aeq. 39}$ . Proc. Zusammensetzung: Phosphor 79,48; Sauerstoff 20,52.  
Die Formel des Hydrats scheint  $\text{PO, 3 HO}$  oder  $\text{PO}_3, 3 \text{H}$ , die Säure somit dreibasisch zu sein.

Eigen-  
schaften.

Die unterphosphorige Säure ist nur im wasserhaltigen Zustande als sehr saure, farblose, syrupdicke Flüssigkeit bekannt, die beim Erhitzen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas zerlegt wird:



Sie ist  
ebenfalls  
ein sehr  
kräftiges  
Reduc-  
tions-  
mittel.

Auch die unterphosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reducionsmittel, welches aus sehr vielen Metalloxyden regulinisches Metall ausscheidet, indem sie den Sauerstoff aufnimmt.

Die unterphosphorigsauren Salze enthalten 1 Aequivalent Basis und 2 Aequivalente basisches Wasser. Beim Kochen mit Kaliumoxyd in wässriger Lösung entwickeln sie Wasserstoffgas und verwandeln sich in phosphorsaure Salze.

Darstellung.

Darstellung. Die unterphosphorige Säure erhält man durch Zerlegung des unterphosphorigsauren Baryts mit verdünnter Schwefelsäure. Wenn man Phosphor mit Kali, Kalk, oder Baryt und Wasser kocht, so bildet sich ein unterphosphorigsaures Salz unter gleichzeitiger Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas.

Vorkom-  
men.

Vorkommen. Phosphorige und unterphosphorige Säure und ihre Salze finden sich in der Natur nicht vor.

### Chemische Technik und Experimente.

Experi-  
mente mit  
Phosphor.

Die Eigenschaften des Phosphors lassen sich durch folgende Experimente zweckmässig veranschaulichen:

1. Destillation des Phosphors. Dieselbe wird in dem beistehenden Apparate Fig. 105 vorgenommen. In die kleine Glasretorte *A* bringt man etwas Phosphor, und steckt den Retortenhals in eine weite U-förmige Röhre *abc*, die zum Theil mit Wasser derart gefüllt ist, dass das Innere der Retorte von der äusseren Luft abgesperrt ist. Man erhitzt hierauf die Retorte sehr vorsichtig, wobei zuerst die atmosphärische Luft entweicht, bald aber auch der Phosphor zu sieden anfängt, und überdestillirt. Er sammelt sich unter dem Wasser der U-Röhre in Tropfen an. Um nach beendigter Destillation das Zurücksteigen des Wassers in der Retorte zu verhüten, was ein Zerspringen derselben veranlassen würde, hat man dahin zu sehen, dass der Schenkel *a* des Rohres *abc* gross genug ist, um alles Wasser aufzunehmen, wo dann die Luft durch das Wasser in die Retorte tritt, wenn ein Zurücksteigen stattfindet. Die Röhre *abc* dient sonach zugleich als Sicherheitsröhre. — 2. Verbrennung des Phosphors. Sie wird zweckmässig auf einem Porzellanteller in einem Schälchen vorgenommen, und eine trockene Glasglocke über den Teller gestülpt. Die gebildete wasserfreie Phosphorsäure sammelt sich auf dem Teller und an den Wänden der Glocke an (Fig. 106). 3. Entzündung des Phosphors durch Reiben eines Stückchens desselben in einer unglasirten Reibschale.



4. Verbrennung unter Wasser durch Sauerstoffgas. Zu diesem Versuche bringt man etwas Phosphor in einen Kolben, giebt Wasser darauf, erwärmt bis zum Schmel-

Fig. 105.



Fig. 106.



Fig. 107.



zen des Phosphors, und leitet hierauf aus einem Gasometer Sauerstoffgas zu dem Phosphor (Fig. 107).

Das untere Ende der Zuleitungsröhre besteht zweckmässig aus einer Messingkanüle, die an das Glasrohr mittelst eines Stückchens vulkanisirten Cautchouks angepasst ist. Glasröhren springen nämlich, wenn sie mit dem brennenden Phosphor in Berührung kommen, unfehlbar.

Statt dieses Experimentes kann, um die Verbrennung des Phosphors unter Wasser zu zeigen, auch das S. 215 beschriebene und Fig. 95 abgebildete Experiment dienen. 5. Um die Selbstentzündung des Phosphors in feiner Verthei-

lung zu erläutern, löst man etwas Phosphor in Schwefelkohlenstoff und tränkt mit diesen Lösungen Papierstreifen, welche man an der Luft trocknen lässt. So wie das Lösungsmittel verdunstet ist, fangen die Streifen von selbst Feuer, und verbrennen mit glänzendem Lichte. 6. Das Leuchten des Phosphors im Dunkeln zeigt man, indem man mit einer Phosphorstange in verdunkeltem Local an eine Tafel schreibt; auch kann man nachstehendes Experiment anstellen, welches zeigt, dass die Dämpfe des Phosphors leuchten. In den Glaskolben *A*, Fig. 108 (a. f. S.), bringt man Wasser und etwas Phosphor, verbindet ihn mit einer Gasleitungsröhre *b*, und diese mit dem gläsernen Kühlrohr *ccc*, welches durch den Boden des Glaszylinders *B*, worin es durch einen Kork *a* befestigt ist, hindurchgeht, und in ein Gefäss *C*, welches als Vorlage dient, mündet. Man erwärmt hierauf den Kolben *A* zum Kochen seines Inhaltes, und lässt aus dem Gefässe *D* kaltes Wasser in den Trichter *i* fließen, dessen unteres Ende auf dem Boden des Cylinders *B* ruht; es findet dadurch in diesem eine aufsteigende Strömung von kaltem Wasser statt,



Fig. 108.

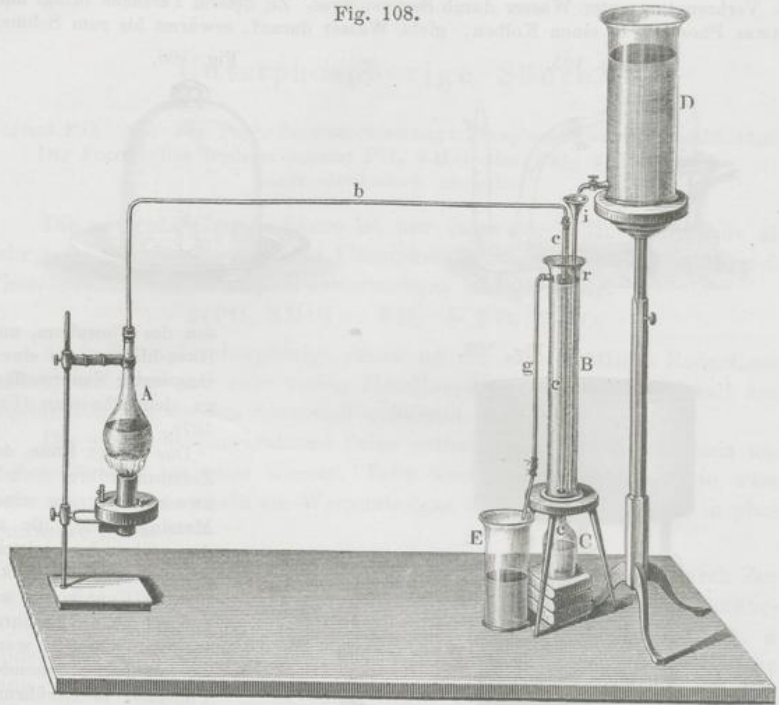
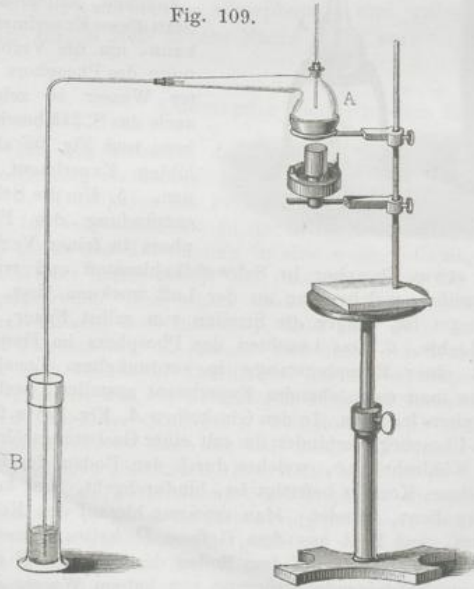
Darstellung  
von amor-  
phem Phos-  
phor.

Fig. 109.



wodurch die in das Rohr *c* einströmenden Dämpfe abgekühlt werden. Das erwärmte Wasser fließt durch das Rohr *g* in das Gefäß *E* ab. Da nun, wo die Wasserdämpfe bei *r* in den abgekühlten Theil des Kühlrohrs einströmen, bemerkt man im Dunkeln fortwährend das deutlichste Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden Ring. Im Gefäße *C*, in welches das Destillat abfließt, findet man unter Wasser Phosphorkügelchen. Dieser Versuch findet auch in der forensischen Chemie Anwendung, wenn es sich um den Nachweis des Phosphors in organischen Gemengen (Erbrochenes, Speisen u. dergl.) bei Phosphorvergiftungen handelt (Mit-



## Experimente zum Phosphor und seinen Verbindungen. 251

scherlich's Verfahren). 7. Zur Darstellung von amorphem Phosphor benutzt man den Apparat Fig. 109.

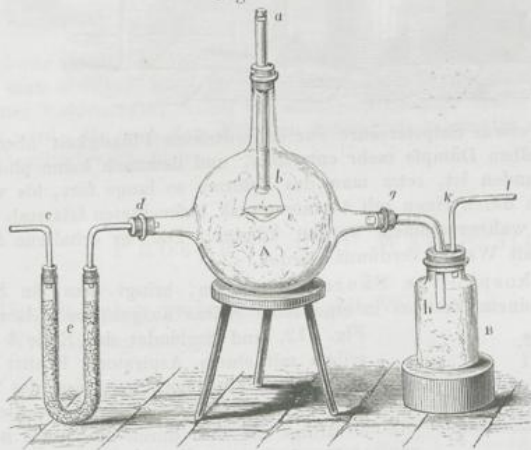
In der Retorte *A* befindet sich trockener Phosphor, an diese schliesst sich eine Gasleitungsröhre an, die unter einem rechten Winkel gebogen ist, und deren vertical absteigender Schenkel mindestens die Länge des Barometers besitzt; diese Röhre taucht unter in das in dem Cylinder *B* befindliche Quecksilber. Ist Alles so vorgerichtet, so leitet man durch den Tubulus der Retorte so lange reines trockenes Kohlensäuregas ein, bis alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben und durch Kohlensäure ersetzt ist. Nun fügt man in die Tubulatur der Retorte ein Thermometer luftdicht ein, und erhitzt allmählich bis auf  $226^{\circ}\text{C}$ . Sehr bald nimmt der Phosphor eine carminrothe Färbung an, indem er sich zum Theil in amorphem Phosphor verwandelt.

Zur Darstellung wasserfreier Phosphorsäure verwendet man entweder den Apparat Fig. 106, oder, namentlich wenn man grössere Mengen davon erhalten will, den folgenden (Fig. 110):

Man verbrennt den Phosphor in dem grossen dreihalsigen Ballon *A*, der zuvor gut ausgetrocknet ist. Durch den die obere Tubulatur verschliessenden Kork geht ein weites Glasrohr *ab*, welches an beiden Enden offen ist, und an dessen unterem Ende *b* mittelst Platindrahts eine kleine Porzellanschale *c* befestigt ist. Die Tubulatur bei *d* ist mit einem mit Bimsstein und Schwefelsäure gefüllten U-förmigen Trockenrohr *c*, die Tubulatur bei *g* endlich durch ein rechtwinkliges Glasrohr von einiger Weite mit der wohlgetrockneten Flasche *B* verbunden, welche

Darstellung wasserfreier Phosphorsäure.

Fig. 110



verbunden, welche durch das Rohr *kl* mit einem Aspirator in Verbindung steht. Mittelst dieses Aspirators erzeugt man einen beständigen Luftstrom, der, bei *e* eintretend, in *c* vollkommen getrocknet wird, und erst dann in den Ballon gelangt. Indem man durch die Oeffnung *a* des Rohres *ab* von Zeit zu Zeit ein wohl abgetrocknetes Stück Phosphor in das Schälchen *c* wirft, es mit einem erhitzten Drahte entzündet, hierauf die Oeffnung bei *a* durch einen Kork schliesst, und so nach Belieben fortfährt, kann man grosse Mengen wasserfreier Phosphorsäure gewinnen, die sich theils im Ballon *A*, theils aber in der Flasche *B* absetzt.

Um wasserhaltige Phosphorsäure darzustellen, übergiesst man in einer geräumigen tubulirten Retorte 1 Thl. Phosphor mit 10 bis 12 Thln. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., legt eine Vorlage lose vor, die ebenfalls möglichst geräumig sein soll, und erwärmt gelinde und mit der Vorsicht, dass der Inhalt der Retorte nicht ins Sieden kommt, während die Vorlage durch kaltes Wasser beständig stark abgekühlt wird. Fig. 111 (a. f. S.).

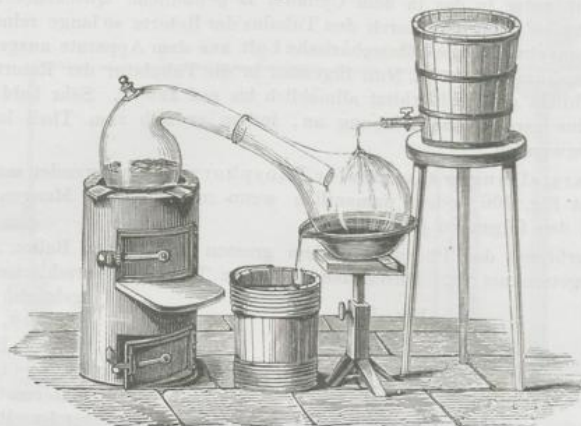
Darstellung wasserhaltiger Phosphorsäure.

Wenn die meiste Flüssigkeit überdestillirt ist, und der Phosphor ist noch nicht vollständig gelöst, so gießt man das Destillat in die Retorte zurück, und destil-



lirt von Neuem. Ist aller Phosphor aufgelöst, so setzt man die Destillation fort, bis der Inhalt der Retorte syrupdick geworden ist, und bringt selben: Phosphorsäure mit etwas rückständiger Salpetersäure, in eine Platinschale und verdampft ihn so weit, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entweichen. Nachdem man sich

Fig. 111.



durch Zutropfen von etwas Salpetersäure zur concentrirten Flüssigkeit überzeugt hat, dass keine rothgelben Dämpfe mehr entstehen, und demnach keine phosphorige Säure mehr vorhanden ist, setzt man das Erhitzen so lange fort, bis weder durch den Geruch noch durch einen mit Aetzammoniak befeuchteten Glasstab mehr Salpetersäure-Dämpfe wahrgenommen werden können. Die so erhaltene Säure kann hierauf beliebig mit Wasser verdünnt werden.

Darstellung  
wasserfreier  
phosphoriger Säure.

Um wasserfreie phosphorige Säure darzustellen, bringt man ein Stück Phosphor in eine an einem Ende *a* in eine feine Spitze ausgezogene Glasröhre,

Fig. 112.



letzterer im Ueberschusse vorhanden bleibt, zu phosphoriger Säure, welche sich im obern Theile der Röhre als Sublimat anlagert. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sie sich, und verbrennt zu Phosphorsäure.

Darstellung  
wasserhaltiger  
phosphoriger Säure.

Fig. 113.



Fig. 114.



Fig. 112, und verbindet das Ende *b* derselben mit einem Aspirator. Erhitzt man hierauf den Phosphor, und lässt das Wasser des Aspirators tropfenweise ausfließen, so dringt die Luft durch die Spitze *a* ein, und verbindet sich mit dem Phosphor, wenn

der letztere im Ueberschusse vorhanden bleibt, zu phosphoriger Säure, welche sich im obern Theile der Röhre als Sublimat anlagert. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sie sich, und verbrennt zu Phosphorsäure.

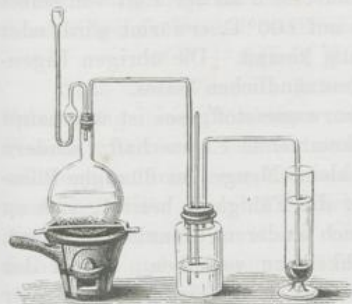
Um flüssige phosphorige Säure darzustellen, bringt man in eine Anzahl Glasröhren *ab*, welche bei *b* zu einer feinen Spitze ausgezogen sind, Phosphorstangen (Fig. 113), und legt 12 bis 20 Stück derselben in einen Glastrichter, welcher auf eine Flasche gesteckt ist, auf deren Boden sich etwas Wasser befindet, und überdeckt das Ganze mit einer offenen Glasglocke. Fig. 113 und 114.

Die durch die langsame Verbrennung des Phosphors gebildete phosphorige Säure fällt in die Flasche hinunter, und löst sich in dem Wasser auf. Die

Glasstangen mässigen die Einwirkung des Sauerstoffs, und verhüten die zu starke Erhitzung, wodurch eine plötzliche Verbrennung des Phosphors zu Phosphorsäure bewirkt werden könnte.

Rascher erhält man wässrige phosphorige Säure durch Einwirkung von Chlor auf Phosphor bei Gegenwart von Wasser: Zu diesem Zwecke bringt man in ein Standglas, Fig. 115, etwas Phosphor, giesst Wasser darauf, welches eine Temperatur von etwa 50° C. hat, damit der Phosphor schmilzt, und leitet Chlorgas ein. Das dabei entstehende Phosphorchlorür setzt sich mit dem Wasser sofort in phosphorige Säure und Salzsäure um. So dargestellte Säure enthält, namentlich wenn Chlor im Ueberschusse eingeleitet wurde, meist etwas Phosphorsäure.

Fig. 115.



Die krystallisirte phosphorige Säure erhält man leicht in folgender Weise: in eine Retorte bringt man auf 3 Aeq. Oxalsäure 1 Aeq. Phosphorchlorür, und richtet den Retortenhals nach aufwärts, oder fügt auch wohl ein nach aufwärts gerichtetes Kühlrohr an, damit das verdampfende Phosphorchlorür wieder zurückfliesst. Schon in der Kälte findet heftige Einwirkung statt; man erwärmt schwach im Wasserbade unter Einleiten eines Stromes von trockener Kohlensäure, wobei die anfangs schaumige Masse zu einer klaren Flüssigkeit wird, die nach dem Erkalten krystallinisch-strahlig erstarrt, und krystallisirte phosphorige Säure ist.

## Phosphor und Wasserstoff.

Der Phosphor verbindet sich mit Wasserstoff in drei Verhältnissen. Diese Verbindungen sind:

Phosphor  
und Was-  
serstoff.

|                                         | P  | H |
|-----------------------------------------|----|---|
| $P_2H$ = Fester Phosphorwasserstoff     | 62 | 1 |
| $P H_2$ = Flüssiger Phosphorwasserstoff | 31 | 2 |
| $P H_3$ = Phosphorwasserstoffgas        | 31 | 3 |

## Phosphorwasserstoffgas.

Formel  $PH_3$ . Aeq. 34. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 91,43; Wasserstoff 8,57.  
Specif. Gewicht 1,185 (Atmosph. Luft = 1).

Das Phosphorwasserstoffgas ist ein farbloses Gas von stinkendem, dem fauler Fische ähnlichen, charakteristischen Geruch. Es giebt zwei Modificationen dieses Gases. Die eine, das sogenannte selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, sich, so wie es an die Luft kommt, von selbst zu entzünden und mit grossem Glanze zu Phosphorsäureanhydrid und Wasser zu verbrennen; wenn das Gas in einzelnen Blasen aus Wasser an die Luft tritt, so erzeu-

Eigen-  
schaften.

Selbstent-  
zündliches  
und nicht  
selbstent-  
zündliches  
Gas.



Die Selbstentzündlichkeit rührt von einer geringen Beimengung des flüssigen Phosphorwasserstoffs her.

gen dieselben, indem sie verbrennen, einen dicken, weissen Rauch, der sehr regelmässige Ringe bildet, die sich langsam in die Luft erheben. In Wasser ist das Gas sehr wenig löslich, und längere Zeit über Quecksilber aufbewahrt, erleidet es eine Veränderung, indem sich an den Gefässwänden ein gelber Absatz bildet und das Gas dann seine Selbstentzündlichkeit verloren hat. — Die zweite Modification, das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, entzündet sich an der Luft von selbst zwar nicht, wohl aber schon, wenn es bis auf 100° C. erwärmt wird, oder mit einem brennenden Körper in Berührung kommt. Die übrigen Eigenschaften sind dieselben, wie die des selbstentzündlichen Gases.

Die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases ist überhaupt keine dem vollkommen reinen Gase zukommende Eigenschaft, sondern rührt nur davon her, dass dem Gase eine kleine Menge des flüssigen Phosphorwasserstoffs,  $\text{PH}_2$ , beigemischt ist, der die Fähigkeit besitzt, sich an der Luft von selbst zu entzünden und auch anderen brennbaren Gasen, z. B. dem Wasserstoffe, Selbstentzündlichkeit zu verleihen. Indem das selbstentzündliche Gas längere Zeit aufbewahrt wird, wird dieser Körper zersetzt und deshalb geht dadurch die Selbstentzündlichkeit verloren. Alle diejenigen Substanzen, welche den flüssigen Phosphorwasserstoff zersetzen, nehmen dem Gase daher auch die Selbstentzündlichkeit; dahin gehören unter anderen Aether und Terpentinöl; wenn man aber dem nicht selbstentzündlichen Gase etwas Stickoxyd oder salpetrige Säure zumischt, so wird es wieder selbstentzündlich. Indem nämlich dadurch einem Theil des Gases:  $\text{PH}_3$ , ein Aequivalent H entzogen wird, wird der flüssige Phosphorwasserstoff gebildet, der sich als Dampf mit dem übrigen Gase mengt und dasselbe entzündlich macht.

Mehrere Metalle, wie Kupfer, in dem Gase erhitzt, entziehen dem Gase Phosphor, indem sich Phosphormetalle bilden und reiner Wasserstoff zurückbleibt. Auch Silberoxyd wird dadurch in Phosphorsilber verwandelt.

Durch die Einwirkung der Lösungen der Salze der Leichtmetalle (Alkalien, alkalische Erden, Erden) auf Phosphorwasserstoffgas entstehen unterphosphorigsaure oder phosphorsaure Salze oder Gemenge von beiden. Unterphosphorigsaure Salze bei den Alkalimetallen, phosphorsaure Salze bei den Erden, Gemenge bei den alkalischen Erden.

Das Phosphorwasserstoffgas hat viele Analogien mit dem Ammoniak.

Das Phosphorwasserstoffgas besitzt im Allgemeinen weder saure, noch basische Eigenschaften, jedoch zeigt es in seinem Verhalten doch eine gewisse Uebereinstimmung mit dem Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , und verbindet sich wie dieses mit Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und gewissen Chlormetallen zu Verbindungen, die die grösste Analogie mit den betreffenden Ammoniakverbindungen zeigen. Der Phosphorwasserstoff gehört zu den coërciblen Gasen.

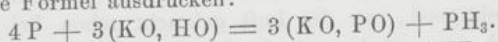
Vorkommen.

Es liegt keine Thatsache vor, woraus sich das Vorkommen des Phosphorwasserstoffgases in der Natur mit Bestimmtheit ergeben würde. Man hat angeführt, dass beim Faulen phosphorhaltiger



Stoffe, so namentlich beim Faulen der Fische, sich Phosphorwasserstoffgas bilden könne, und hat damit die Sage von den Irrlichtern in Zusammenhang gebracht, ohne aber irgendwelche Beweise zu liefern.

**Bildung und Darstellung.** Das Phosphorwasserstoffgas bildet sich am leichtesten durch Erhitzung von Phosphor mit Kalk- oder Barythydrat, oder durch Kochen von Phosphor mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat. Wird Kali genommen, so lässt sich der Vorgang durch folgende Formel ausdrücken:



Auch durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit Wasser, und durch Behandlung eines Gemenges von Phosphorkupfer und Cyankalium mit Wasser erhält man selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas erhält man durch Erhitzen von wasserhaltender phosphoriger oder unterphosphoriger Säure, bei Zersetzung des Phosphorcalciums durch Chlorwasserstoffsäure, bei Behandlung von Kalihydrat und Phosphor mit Weingeist, endlich wenn man ein Gemisch von Phosphorkupfer und Cyankalium statt mit Wasser mit Weingeist behandelt.

Das durch Erhitzen von Phosphor mit Kali oder Kalk dargestellte Gas enthält stets Wasserstoffgas beigemischt.

#### Volumenverhältnisse.

Wenn man das Phosphorwasserstoffgas durch metallisches Kupfer bei Glühhitze zerlegt, so bildet sich Phosphorkupfer und Wasserstoff. Führt man auf solche Weise die Analyse des Gases aus, so findet man, dass dem Volumen nach das Gas

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| 1 1/2 Volumen Wasserstoff . . . . . | 0,1038 |
| 1/4 „ Phosphordampf . . . . .       | 1,1250 |
| 1 Volumen PH <sub>3</sub> . . . . . | 1,2288 |

enthält. Die gefundene Zahl ist 1,185.

Da aber die Formel des Phosphorwasserstoffs



und 1 Aeq. H = 2 Vol. ist, so entsprechen natürlicher Weise 3 Aeq. H 6 Vol., und es sind in 1 Aeq. PH<sub>3</sub> 6 Vol. H und 4 mal 1/4 Vol. = 1 Vol. Phosphordampf enthalten, und das Aequivalentvolumen des Phosphorwasserstoffs ist = 4 Vol.

|                                         |             |
|-----------------------------------------|-------------|
| 3 Aeq. H = 6 Vol. . . . .               | 0,4152      |
| 1 „ P = 1 „ . . . . .                   | 4,5000      |
| 1 Aeq. PH <sub>3</sub> = 4 Vol. . . . . | 4,9152      |
|                                         | 4 = 1,2287. |



## Flüssiger Phosphorwasserstoff.

Formel  $\text{PH}_2$ . Aeq. 33. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 93,34; Wasserstoff 6,66.

Eigen-  
schaften.

Farblose, das Licht stark brechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, bei  $+ 30$  bis  $40^\circ$  C. sich, wie es scheint, unter theilweiser Zersetzung verflüchtigend, an die Luft gebracht schon bei gewöhnlicher Temperatur sich von selbst entzündend und mit blendendweisser Flamme unter Verbreitung dicken, weissen Rauchs verbrennend. In Terpentinöl und Alkohol wie es scheint löslich, sich dabei aber äusserst rasch zersetzend.

Der flüssige Phosphorwasserstoff zersetzt sich sehr leicht von selbst und unter dem Einflusse vieler anderer Körper in festen Phosphorwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas (nicht selbstentzündliches):  $5(\text{PH}_2) = 3\text{PH}_3 + \text{P}_2\text{H}$ . Alle Körper, welche dem Phosphorwasserstoffgas seine Selbstentzündlichkeit nehmen, zersetzen auch den flüssigen Phosphorwasserstoff.

Wird flüssiger Phosphorwasserstoff auch in nur geringer Menge brennbaren Gasen beigemischt, so erlangen dieselben die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit.

Darstellung.

Darstellung. Der flüssige Phosphorwasserstoff bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium, sowie bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf  $\text{PH}_3$ . Die Darstellung aber ist eine sehr umständliche Operation. Die Zerlegung des Phosphorcalciums erfolgt nach beistehender Gleichung:



## Fester Phosphorwasserstoff.

Formel  $\text{P}_2\text{H}$ . Aeq. 63. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 98,42; Wasserstoff 1,58.

Eigenschaf-  
ten.

Frisch bereitet, schön gelbes, flockiges Pulver, am Lichte sich allmählich orangegelb färbend, geschmack- und geruchlos, oder von schwachem Phosphorgeruch (wenn nicht ganz rein), schwerer wie Wasser, im Dunkeln nicht leuchtend, in trockner Luft sich unzersetzt erhaltend, bis auf  $200^\circ$  C. erhitzt oder mit einem Hammer geschlagen sich entzündend. An feuchter Luft zersetzt er sich allmählich, rasch und zuweilen mit Explosion durch oxydirende Agentien. In Wasser und Alkohol ist er unlöslich. Unter diesen Flüssigkeiten dem Sonnenlichte ausgesetzt, oxydirt er sich allmählich unter Entwicklung von Wasserstoffgas.

Darstellung.

Bildung und Darstellung. Am leichtesten erhält man den festen Phosphorwasserstoff durch Auflösung von Phosphorcalcium in warmer, concentrirter Salzsäure bei Abschluss der Luft. Wenn sich kein Gas mehr

entwickelt, wird der Rückstand mit kaltem Wasser abgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet. Der feste Phosphorwasserstoff bildet sich ausserdem noch auf mannigfaltige Weise: durch Behandlung von Phosphorkalium mit Wasser, durch Einwirkung von Chlor auf Phosphorwasserstoffgas, durch Einleiten von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas in concentrirte Salzsäure, endlich durch freiwillige Zersetzung des letzteren im Tageslichte.

### Phosphor und Stickstoff.

Es ist noch ungewiss, ob eine nur aus Phosphor und Stickstoff bestehende Verbindung existire.

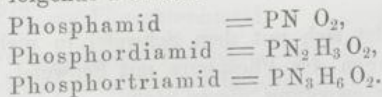
Die bisher für Phosphorstickstoff:  $PN_2$ , gehaltene Verbindung: ein weisses, lockeres, feuerbeständiges, geschmackloses und geruchloses Pulver, scheint nämlich neueren Untersuchungen zufolge Wasserstoff zu enthalten und nach der Formel  $PN_2H$  zusammengesetzt zu sein. Sie hat den Namen Phospham erhalten.

Was man bisher für  $PN_2$  gehalten, ist wahrscheinlich  $PN_2H$ .

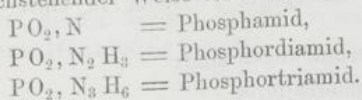
Man erhält diesen Körper durch Erhitzen von fünffach Schwefelphosphor mit überschüssigem Salmiak, ferner durch Einwirkung von Phosphorpersulfid auf Salmiak, durch Erhitzen von amorphem Phosphor mit Schwefelblumen und Salmiak, endlich durch Behandlung von pulverförmigem Phosphorcalcium mit Schwefel und Salmiak und nachheriges Ausziehen der Masse mit einer Säure, um den gebildeten phosphorsauren Kalk zu entfernen.

Darstellung

Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid entstehen übrigens noch drei andere Körper, welche aus Phosphor, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestehen, und die unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Phosphorsäure und Ammoniak sich umsetzen. Man hat diese Körper Phosphoramide genannt, und giebt ihnen folgende Formeln:



Man sieht sofort, dass in diesen Verbindungen  $PO_2$  immer wiederkehrt, und mit verschiedenen Mengen N und NH verbunden gedacht werden kann. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, kann man ihre Formeln in nachstehender Weise schreiben:



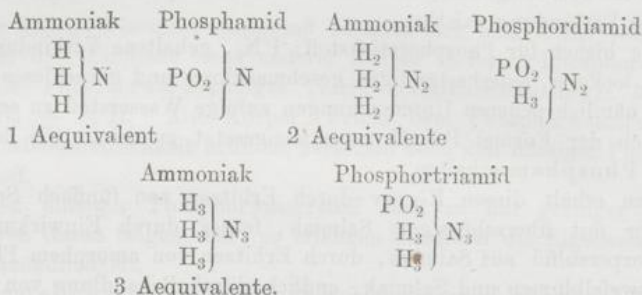
Indem wir auf den Begriff der Amide näher erst in der organischen Chemie einzugehen vermögen, bemerken wir hier nur so viel, dass wir unter diesem Namen Verbindungen zusammenfassen, deren Muttersubstanz



einerseits Ammoniak, und andererseits eine Säure ist, und die unter Wasseraufnahme wieder in Ammoniak und die betreffende Säure sich umsetzen. Beides trifft für obige Verbindungen zu. Unter Wasseraufnahme gehen sie alle in Phosphorsäure über, und zwar nach folgenden Formelgleichungen:



Ebenso kann man sich die Bildung dieser Verbindungen unter der Betheiligung von 1, 2 und 3 Aeq. Ammoniak erfolgend denken, so dass sich das Phosphamid von 1 Aeq. Ammoniak  $\text{NH}_3$ , das Phosphordiamid von 2 Aeq. Ammoniak  $\text{N}_2\text{H}_6$ , das Phosphortriamid von 3 Aeq. Ammoniak  $\text{N}_3\text{H}_9$  ableitet:



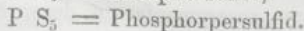
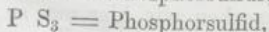
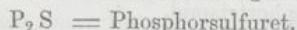
Diese Formeln drücken also aus, dass im Ammoniak, und zwar in 1, 2 und 3 Aequivalenten desselben 3 Aequivalente Wasserstoff durch einen von der Phosphorsäure übrig bleibenden Rest  $\text{PO}_2$  in diesen Verbindungen ersetzt sind. Auf die Bedeutung und Tragweite derartiger Formeln werden wir übrigens erst in der organischen Chemie näher eingehen.

## Phosphor und Schwefel.

Der Phosphor verbindet sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen. Die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel bilden sich meist durch unmittelbare Einwirkung dieser Stoffe, sie sind aber meist noch leichter entzündlich, wie der reine Phosphor, und daher nur mit grosser Vorsicht zu handhaben.

Gefahrloser erhält man derartige Verbindungen durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit amorphem Phosphor in einer Atmosphäre von Kohlensäure.

Die bisher gekannten Verbindungen sind:



Die drei letzteren sind den entsprechenden Sauerstoffverbindungen  $PO$ ,  $PO_3$ ,  $PO_5$  proportional zusammengesetzt und besitzen auch den Charakter von Sulfosäuren.

$P_2S$  = Phosphorsulfuret. Farbloses, an der Luft rauchendes, bei  $0^\circ$  noch flüssiges Liquidum. Bildet sich unmittelbar, wenn man unter Wasser ein Stück Phosphor auf einem Stück Schwefel liegen lässt.

Die Schwefelverbindungen des Phosphors sind Sulfosäuren.

$PS$  = Phosphorsulfür. Ebenfalls sehr leicht entzündliche Flüssigkeit; kann aber auch in einer allotropischen, festen rothen Modification erhalten werden, die dem rothen Phosphor zu entsprechen scheint.

Bei ihrer Darstellung ist grosse Vorsicht nöthig, wenn dazu gewöhnlicher Phosphor verwendet wird.

$PS_3$  = Phosphorsulfid. Blassgelber, leicht schmelzbarer und sublimirbarer Körper, aus amorphem Phosphor und Schwefel dargestellt graugelbe, krystallinische Masse mit einzelnen Krystallen in den Höhlungen. Löst sich in Schwefelkohlenstoff, und kann daraus krystallisirt erhalten werden.

$PS_5$  = Phosphorpersulfid. Blassgelber, krystallinischer Körper. Entsteht unter Feuererscheinung und heftiger Explosion, wenn ein Gemenge von Phosphor und Schwefel auf  $100^\circ C$ . erhitzt wird. Bei Anwendung von amorphem Phosphor geht die Vereinigung ohne Explosion von statten.

Sämmtliche Sulfide des Phosphors verbinden sich mit Schwefelmetallen.

## Phosphor und Chlor.

Der Phosphor verbindet sich mit Chlor in zwei Verhältnissen:

|                                 | P  | Cl       |
|---------------------------------|----|----------|
| $PCl_3$ = Phosphorchlorür . . . | 31 | : 106,5  |
| $PCl_5$ = Phosphorchlorid . . . | 31 | : 177,5. |

Die Vereinigung des Phosphors mit dem Chlor erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung. Ist Phosphor im Ueberschusse vorhanden, so bildet sich erstere Verbindung, die der phosphorigen Säure proportional zusammengesetzt ist; wird diese mit überschüssigem Chlor behandelt, so bildet sich das der Phosphorsäure entsprechende Chlorid.

Die Vereinigung des Phosphors mit Chlor erfolgt unter Feuererscheinung.

Ausserdem gehört hierher das Phosphoroxychlorid  $PCl_3O_2$  und das Phosphorsulfochlorid  $PCl_3S_2$ .

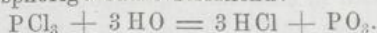


## Phosphorchlorür.

Formel  $\text{PCl}_3$ . Aeq. 137,5. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 22,5; Chlor 77,5.  
Specif. Gewicht 1,45 (Wasser = 1).

Eigenschaft.

Wasserklare, schwere, stark rauchende und durchdringend riechende Flüssigkeit, bei  $78^\circ\text{C}$ . siedend, und bei Berührung mit Wasser in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure zerfallend:



Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Phosphorchlorür, indem man Chlorgas über in einer Retorte bis nahe zum Sieden erhitzten überschüssigen Phosphor leitet.

Volumenverhältnisse.

1 Volumen Phosphorchlorür in Dampfgestalt besteht aus:

|                                  |                   |              |
|----------------------------------|-------------------|--------------|
| $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf | $\frac{4,500}{4}$ | . . . 1,1250 |
| $1\frac{1}{2}$ „ Chlor           |                   | . . . 3,6600 |
|                                  |                   | 4,7850,      |

womit die gefundene Zahl 4,742 ziemlich stimmt.

Da die Formel des Phosphorchlorürs  $\text{PCl}_3$  ist, so enthält 1 Aequivalent:

|                                |                                   |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| 3 Aeq. Cl = 6 Vol.             | . . . 14,6400                     |
| 1 „ P = 1 „                    | . . . 4,5000                      |
|                                | 19,1400                           |
| 1 Aeq. $\text{PCl}_3$ = 4 Vol. | . . . $\frac{19,1400}{4}$ 4,7850, |

und das Aequivalentvolumen des Phosphors ist = 1 Volumen, das der Verbindung = 4 Volumina.

## Phosphorchlorid.

Formel  $\text{PCl}_5$ . Aeq. 208,5. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 14,86; Chlor 85,14.

Eigenschaft.

Feste, weisse, an der Luft stark rauchende, krystallinische Masse, sehr flüchtig, obgleich erst bei  $148^\circ\text{C}$ . siedend, und bei derselben Temperatur ungefähr schmelzend. Mit Wasser zerfällt das Phosphorchlorid in Chlorwasserstoff und Phosphorsäure:



Volumenverhältnisse.

Das Phosphorchlorid erhält man, wenn man in Phosphorchlorür Chlorgas bis zur Sättigung einleitet.

1 Vol. Phosphorchloriddampf besteht aus:

|                                  |              |
|----------------------------------|--------------|
| $\frac{1}{4}$ Vol. Phosphordampf | . . . 1,1250 |
| 1 „ Chlor                        | . . . 2,4400 |
|                                  | 3,5650.      |

Die dafür gefundene Zahl ist 3,66.  
Ein Aequivalent Phosphorchlorid enthält:

|                  |           |       |                    |          |
|------------------|-----------|-------|--------------------|----------|
| 5 Aeq. Cl        | = 10 Vol. | . . . | 24,400             |          |
| 1 " P            | = 1 "     | . . . | 4,500              |          |
|                  |           |       |                    |          |
| PCl <sub>5</sub> | = 8 Vol   | . . . | $\frac{28,900}{8}$ | = 3,613. |

Das Aequivalentvolumen der Verbindung ist sonach = 8 Volumina.

### Phosphoroxchlorid.

Formel PCl<sub>3</sub>O<sub>2</sub> oder P  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}_3 \\ \text{O}_2 \end{array} \right.$  Aeq. 153,5. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 20,19;  
Chlor 69,38; Sauerstoff 10,43.

Diese Verbindung bildet sich durch allmähliche Zersetzung des Phosphorchlorids in schlecht verschlossenen Flaschen, und kann betrachtet werden als Phosphorchlorid, in dem 2 Aeq. Chlor durch Sauerstoff vertreten sind, oder als Phosphorsäure, in der 3 Aeq. Sauerstoff durch Chlor vertreten sind. Eigenschaften.

Farblose, das Licht stark brechende an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit von stechendem, zum Husten reizenden Geruch, von 1,7 specif. Gewicht und 110° C. Siedepunkt. Wird durch Wasser unter Erhitzung zersetzt.

Darstellung. Man erhält das Phosphoroxchlorid durch Destillation von durch Stehen an der Luft flüssig gewordenem und zersetztem Phosphorchlorid, und gesondertes Auffangen des bei 110° C. Uebergehenden. Noch besser erhält man das Phosphoroxchlorid durch Einwirkung von Borsäure, oder gewisser organischer Stoffe, wie z. B. der Oxalsäure auf Phosphorchlorid. Darstellung.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Schwefelantimon erhält man das Phosphorsulfochlorid PCl<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Bewegliche an der Luft rauchende, bei 124° C. siedende durchdringend riechende Flüssigkeit von 1,63 specif. Gew. Durch Wasser wieder allmählich in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

### Phosphor und Brom.

Gegen Brom verhält sich der Phosphor ähnlich wie gegen Chlor. Die Vereinigung erfolgt übrigens mit noch grösserer Heftigkeit. Die Verbindungen haben analoge Eigenschaften und sind den Chlorverbindungen proportional zusammengesetzt. Nämlich:

Die Bromverbindungen des Phosphors sind den Chlorverbindungen sehr ähnlich.



|                                      | P  | Br                 |
|--------------------------------------|----|--------------------|
| $PBr_3$ = Phosphorbromür . . .       | 31 | : 240              |
| $PBr_3$ = Phosphorbromid . . .       | 31 | : 400              |
| $PBr_3O_3$ = Phosphoroxibromid . . . | 31 | : 240 + 160 = 256. |

Das Phosphorbromür ist wie das Chlorür flüssig, das Bromid wie das Chlorid sind fest. Ueberhaupt ist die Analogie der Eigenschaften dieser Verbindungen so gross, wie die der Elemente. Auch Phosphorsulfobromid,  $PBr_3S_3$ , ist dargestellt.

### Phosphor und Jod.

Phosphor und Jod vereinigen sich leicht bei gewöhnlicher Temperatur unter so starker Wärmeentwicklung, dass bei Gegenwart von Luft der Phosphor sich entzünden kann. Es scheinen die Verbindungen folgender Zusammensetzung zu existiren:

|                                   | P  | J     |
|-----------------------------------|----|-------|
| $PJ_2$ = Phosphorjodür . . . .    | 31 | : 254 |
| $PJ_3$ = Phosphorjodid . . . .    | 31 | : 381 |
| $PJ_5$ = Phosphorperjodid . . . . | 31 | : 635 |

Rein dargestellt wurden bisher das Jodür und Jodid.

Das Phosphorjodür bildet orangerothe, lange, biegsame Prismen, die bei  $100^\circ C$ . schmelzen und durch Wasser sogleich, analog den Chlorverbindungen des Phosphors, zersetzt werden. Sie müssen in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden. Man erhält das Phosphorjodür durch Behandlung von Phosphor mit Schwefelkohlenstoff und Jod.

Das Phosphorjodid ist eine dunkelrothe, krystallinische, etwas unter  $55^\circ C$ . schmelzende Masse; es ist zerfliesslich und zersetzt sich in Wasser und ebenso in feuchter Luft unter Bildung von Jodwasserstoff, phosphoriger Säure, und gelben, nicht näher studirten Flocken. Auch diese Verbindung wird durch Einwirkung von Jod auf in Schwefelkohlenstoff gelösten Phosphor erhalten.

### Chemische Technik und Experimente.

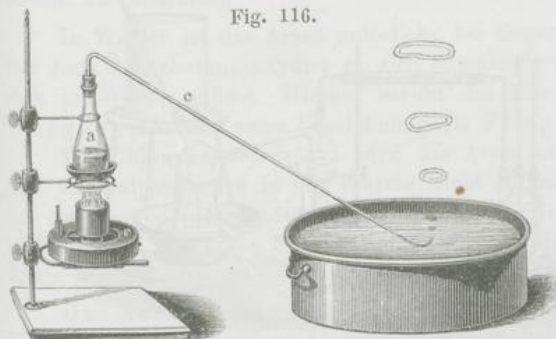
Darstellung selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases.

Die Darstellung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases liefert ein sehr glänzendes Vorlesungs-Experiment. Eine sehr einfache Methode dasselbe zu erhalten, ist folgende: Ein kleines, etwa zwei Unzen fassendes Kölbchen füllt man zu  $\frac{3}{4}$  mit sehr concentrirter Kalilauge, bringt ein paar Stückchen Phosphor hinein, und erwärmt gelinde im Sandbade. Das Gas entwickelt sich bald, und man erkennt dies daraus, dass sich an der Mündung des Kolbens Flämmchen zeigen. Erst nachdem diese sich zeigen, befestigt man an den Kolben eine Gasleitungsröhre luftdicht, die unter das Wasser der pneumatischen Wanne taucht. Die Vorsichtsmaassregel, die Gasleitungsröhre erst dann luftdicht zu befestigen, wenn die atmosphärische Luft ausgetrieben ist, darf nicht versäumt werden, weil sonst im Kölbchen eine Explosion eintreten könnte. Wenn die Gasentwicklung in lebhaften Gang kommt, ist es kaum zu vermeiden, dass wegen des Schäumens der Kalilauge diese zum Theil übersteigt, und Phosphorpartikelchen

mitführt, die möglicher Weise die Leitungsröhre verstopfen, und so eine Explosion veranlassen könnten. Es ist daher anzurathen, als Sperrflüssigkeit warmes Wasser anzuwenden, in dem etwa mit übergerissener Phosphor sogleich schmilzt.

Jede an die Luft aus der pneumatischen Wanne tretende Gasblase entzündet sich von selbst, und verbrennt mit weisser, glänzender Flamme, während sich ein spiralförmig gewundener regelmässiger Ring von weissem Rauche erhebt, der ruhig in die Höhe steigt, und sich dabei beständig erweitert. Fig. 116 versinnlicht das Experiment.

Fig. 116.



Von der Bildung des selbstentzündlichen und nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases mittelst Phosphorcalcium und Phosphorkupfer wird bei diesen Verbindungen die Rede sein.

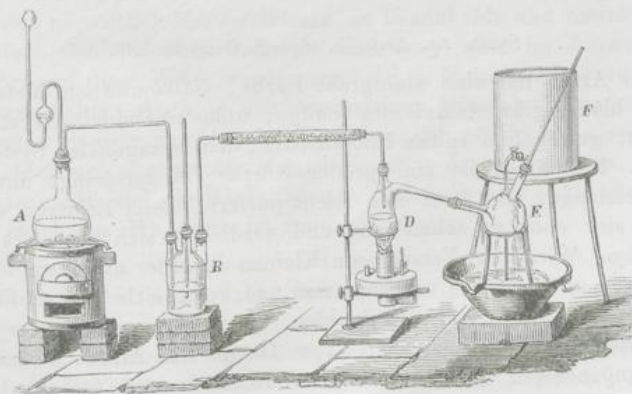
Um zu zeigen, dass nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch salpetrige Säure sofort

in selbstentzündliches verwandelt wird, stellt man zweckmässig nachstehenden Versuch an: Aus einem Gemische von Phosphor, concentrirter Kalilauge, und dem doppelten Volumen Alkohol entwickelt man nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, und leitet das sich leicht und regelmässig entwickelnde Gas in eine kleine Porcellanschale, die mit reiner von aller Untersalpetersäure (durch Erwärmen und Durchleiten von Kohlensäure) befreiter Salpetersäure von 1,34 specif. Gew. gefüllt ist. Die Gasblasen steigen darin auf, ohne dass Entzündung erfolgt. Fügt man nun zu der Säure ein oder zwei Tropfen rother rauchender Salpetersäure, so beginnt sofort jede Gasblase sich an der Luft zu entflammen. So wie man eine grössere Menge von Untersalpetersäure zusetzt, so verschwindet die Selbstentzündlichkeit des Gases wieder, weil dann der flüssige Phosphorwasserstoff schon in der Flüssigkeit weiter zersetzt wird.

Zur Darstellung des Phosphorchlorürs, welche Gelegenheit darbietet, die Entzündung des Phosphors im Chlorgase zu zeigen, benutzt man den Apparat Fig. 117.

Darstellung von Phosphorchlorür und Phosphorchlorid.

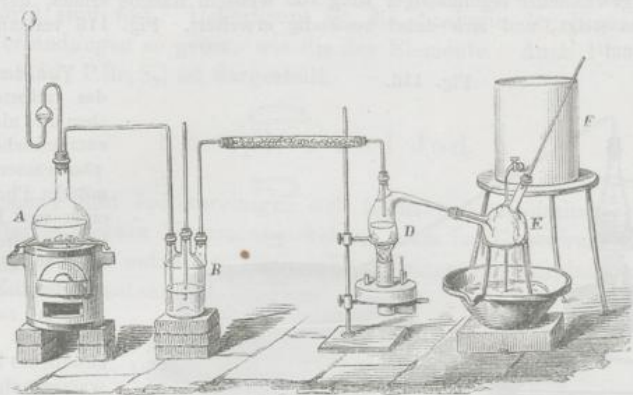
Fig. 117.





Auf den Boden der tubulirten Retorte *D* bringt man etwas Sand, so dass er ganz davon bedeckt ist, legt darauf ein paar Stückchen Phosphor, und stellt hierauf den Apparat zusammen. Im Kolben *A* entwickelt man Chlorgas, lei-

Fig. 118.



tet dasselbe in die Flasche *B*, welche Wasser enthält, hierauf durch eine mit Chlorcalciumstücken gefüllte Röhre, und von da durch den Tubulus der Retorte bis nahe an die Oberfläche des Phosphors. Die Retorte ist mit der Vorlage *E* verbunden, welche während des Versuchs durch aus dem Ständer *F* abfließendes kaltes Wasser abgekühlt wird. Um die Bildung des Chlorids zu vermeiden, erhitzt man während des Einleitens von Chlorgas die Retorte bis nahe zum Siedepunkte des Phosphors. Das Chlor befindet sich so stets in einer Atmosphäre von überschüssigem Phosphordampf, und das Phosphorchlorür destillirt in die Vorlage *E* über. Man unterbricht die Operation, bevor noch aller Phosphor verschwunden ist. Das Phosphorchlorid stellt man mittelst desselben Apparates dar; indem man in die tubulirte Retorte Phosphorchlorür bringt, und in dasselbe Chlor einleitet, verwandelt es sich in Phosphorchlorid.

## A r s e n.

Symb. As. Aeq. 75. Specif. Gewicht 5,63.

Eigen-  
schaften.

Das Arsen hat eine stahlgraue Farbe, vollkommenen Metallglanz, und ein blätterig krystallinisches Gefüge; wohlausgebildete Krystalle zeigen sich, gewöhnlich spitze Rhomboëder, dem hexagonalen Systeme angehörig. Das Arsen ist ein spröder Körper, es zerspringt unter dem Hammerschlage, und lässt sich leicht pulvern. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich ohne zu schmelzen, und verdichtet sich beim Erkalten in Krystallen. Wird der Versuch im Kleinen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre vorgenommen, so setzt sich das sublimirende Arsen in der Glasröhre als ein dunkler, glänzender, spiegelnder Anflug, als sogenannter Arsenspiegel ab. Der Dampf des Arsens besitzt einen sehr unangenehmen, knoblauchartigen Geruch.