

P h o s p h o r.

Symbol P. Aequivalentgewicht = 31. Atomgewicht P = 31. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes bei 1040° C., Wasserstoff = 1) PP = 62. Molekulargewicht PPPP = 124. Specif. Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1) 4,294. Specif. Gewicht des festen: des gewöhnlichen 1,826; des rothen 2,10 (Wasser = 1).

Der Phosphor bietet ein sehr prägnantes Beispiel der Allotropie dar (siehe S. 68). Er kann nämlich unter gewissen Umständen eine so durchgreifende Verschiedenheit seiner Eigenschaften zeigen, wie sie oft kaum auffällender, 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 Waxes dar, der sich auch wie dieses mit dem Messer schneiden lässt. In der Kälte dagegen ist er spröde. Wird der Phosphor bis auf + 44° C. erwärmt, so schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die in der Kälte wieder erstarrt; bis auf etwa 290° C. in einer Retorte, sonach bei Luftabschluss erhitzt, siedet er und verwandelt sich in einen farblosen Dampf. Wird dagegen der Phosphor bei Luftzutritt nur etwa bis 60° 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 zertheilt 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 bösartige 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; der

Gewöhnlicher Phosphor.

Der Phosphor kann destillirt werden.

Ist einer der leichtentzündlichsten Körper.

Muss unter Wasser aufbewahrt werden.

Er leuchtet im Dunkeln.

Phosphor 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 Ammonium; gegenwärtig giebt man ihm abermals eine andere Deutung, auf welche wir weiter unten (Ozon) eingehen werden.

Langsame
Verbrennung
des
Phosphors.

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, — und sehr energische oxydirende Fähigkeiten, die Luft wird dadurch „ozonisirt“ (siehe Ozon).

Er ist ein
Ozoni-
sations-
mittel.

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.

Ertheilt der
Wasserstoff-
flamme
smaragd-
grüne Färbung
und ist ein
heftiges
Gift.

Mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden gekocht, geht er in Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorige Säure über. Dem Kerne der Wasserstoffgasflamme ertheilt der Phosphor eine schön smaragdgrüne Färbung (sehr empfindliches Mittel zur Erkennung des Phosphors).

Der gewöhnliche Phosphor ist ein sehr heftig wirkendes Gift.

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, oder in vollkommen trockenen, luftleer gemachten, zugeschmolzenen Röhren über 300° C. erhitzt. 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.

Rother
Phosphor.

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 als der gewöhnliche, eine geringere specifische Wärme, leuchtet nicht im Dunkeln, entzündet sich nicht durch Reiben, verändert sich bei gewöhnlicher 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 nicht giftig. Beim Zusammenreiben mit verschiedenen Metalloxyden und Superoxyden entzündet sich der rothe Phosphor mehr oder minder leicht und verbrennt mit oder ohne Explosion. Auch der rothe Phosphor kann krystallisirt erhalten werden und zwar durch anhaltendes Erhitzen auf 360° C. in zugeschmolzenen Röhren, oder durch Schmelzen mit Blei in luftleeren zugeschmolzenen Röhren. Das geschmolzene Blei löst bei höherer Temperatur etwas Phosphor auf und scheidet ihn beim Erkalten in Krystallen aus. Dieselben stellen stark metallglänzende, schwarze, wenn dünn, gelbrothes Licht durchlassende Rhomboëder dar.

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 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

Schwarzer
Phosphor.

des Lichtes kann diese Modification in Gestalt einer schwarzen Kruste entstehen. Ihre Eigenschaften sind noch nicht näher gekannt.

Vorkommen.

Vorkommen. Als solcher findet sich der Phosphor in der Natur nicht; wohl aber in Verbindung mit anderen Elementen in der Form phosphorsauren 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.

Darstellung.

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. Durch Schmelzen unter Wasser und Pressen durch Leder wird er gewöhnlich noch weiter gereinigt und hierauf in Stangenformen gegossen.

Anwendung.

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

Phosphor und Sauerstoff.

Phosphor und Sauerstoff.

Die ältere Theorie nahm drei Oxyde des Sauerstoffs an, sämmtlich von saurem Charakter, nämlich:

	P	O
PO = Unterphosphorige Säure	31	8
PO ₃ = Phosphorige Säure	31	24
PO ₅ = Phosphorsäure	31	40

Wir haben aber bereits S. 122 und später wiederholt ausführlich entwickelt, dass Säuren stets Wasserstoff enthalten und zwar ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff, der durch Metalle in den Salzen vertreten ist, obige Formeln geben daher nur den einfachsten Ausdruck für die Zusammensetzung der Anhydride.

Phosphorsäureanhydrid. — Wasserfreie Phosphorsäure.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 71. Molekulargewicht = 142. Proc. Zusammensetzung:
Phosphor 44,44, Sauerstoff 55,56.

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 chemischen 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.

Eigen-
schaften.

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.

Darstellung.

Phosphorsäuren.

Die Lehre von den Phosphorsäuren ist ziemlich verwickelter Natur und nirgends erscheint es so nöthig, Hypothese und Thatsache, wechselnde Theorien und bleibende factische Verhältnisse auseinanderzuhalten wie hier.

Phosphor-
säuren.

Fassen wir nun zunächst nur letztere ins Auge, so lehrt die Erfahrung Folgendes:

Wenn man Phosphor in Salpetersäure auflöst, wobei Oxydation desselben stattfindet und die überschüssige Salpetersäure durch Abdampfen verjagt, so bleibt eine stark sauer schmeckende Flüssigkeit im Rückstande, aus welcher sich unter Umständen vier- und sechsseitige geschobene Prismen ausscheiden. Analysirt man diese Säure, so findet man sie der For-

Dreibasi-
sche Phos-
phorsäure.

mel: H_3PO_8 entsprechend zusammengesetzt und beobachtet bei weiterem Studium derselben, dass diese Säure drei Reihen von Salzen bilden kann, indem nämlich Salze derselben darstellbar sind, in welchen alle 3, solche, in welchen nur 2 und solche endlich, in welchen nur 1 Aeq. Wasserstoff durch Metalle ersetzt erscheinen. Diese Säure nennt man

Dreibasische Phosphorsäure: H_3PO_8

Die Formel ihrer Salze ist, wenn wir mit M ein beliebiges Metall bezeichnen

. M_3PO_8 HM_2PO_5 H_2MPO_5 .

Diese selbe Säure kann durch Auflösen von Phosphorsäureanhydrid in Wasser und auf mehrfache andere Weise erhalten werden.

Zweibasi-
sche Phos-
phorsäure.

Wird die dreibasische Säure über $200^\circ C$. erhitzt, so geht Wasser fort und man erhält eine syrupdicke sehr saure Flüssigkeit, welche eine constante Zusammensetzung besitzt und bei der Analyse Zahlen liefert, die zur Formel: H_2PO_7 führen. Diese Säure enthält nach dieser Formel, wie man sieht, nur 2 Aeq. Wasserstoff; sie liefert demgemäss nur zwei Reihen von Salzen, solche mit 2 und solche mit 1 Aeq. Metall. Man nennt diese Säure daher

Zweibasische Phosphorsäure: H_2PO_7

und ist die allgemeine Formel ihrer Salze, wenn man mit M ein beliebiges Metall bezeichnet

. M_2PO_7 $HMPO_7$.

Auch diese Säure kann auf andere Weise erhalten werden.

Einbasische
Phosphor-
säure.

Erhitzt man die zweibasische Säure bis zur schwachen Rothgluth, so geht abermals Wasser fort und es bleibt eine farblose, glas- oder eisähnliche Masse zurück. Dieselbe analysirt, erweist sich der Formel HPO_6 entsprechend zusammengesetzt, enthält demgemäss nur 1 Aeq. Wasserstoff und kann demnach nur eine Reihe von Salzen bilden. Diese Säure nennen wir daher

Einbasische Phosphorsäure: HPO_6 ,

und schreiben die allgemeine Formel

ihrer Salze MPO_6 .

Sowie wir die dreibasische Phosphorsäure durch Austritt von 1 Aeq. Wasser in die zweibasische und diese unter Austritt von abermals 1 Aeq. Wasser in die einbasische übergehen sehen, so beobachten wir umgekehrt, dass Phosphoranhydrid unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser sich in die einbasische Phosphorsäure, diese unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser in die zweibasische und letztere endlich unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser in die dreibasische Phosphorsäure verwandelt.

Alle diese Verhältnisse sind wohlconstatirte Thatsachen und es liegt in ihnen durchaus nichts Hypothetisches. Ebenso ist es Thatsache, dass die verschiedenen Arten der Phosphorsäuren, bei grosser Uebereinstimmung der Eigenschaften im Allgemeinen, sich durch ihr Verhalten zu gewissen Reagentien nicht unwesentlich unterscheiden.

Wir haben bereits weiter oben die Gründe auseinandergesetzt, welche die Chemiker bestimmt haben, die Säuren als Verbindungen der sauren Oxyde: der Anhydride, mit Wasser anzusehen und demgemäss sogenannte wasserfreie Säuren und Säurehydrate zu unterscheiden. Diese Theorie, auf die Phosphorsäuren angewandt, liesse dieselben als Verbindungen des Phosphorsäureanhydrids: PO_5 mit 1, 2, und 3 Aeq. Hydratwasser erscheinen und es wären demgemäss die rationellen Formeln dieser Säuren:

Hydrat-
Theorie der
Phosphor-
säuren.

HO, PO_5	einbasische	Phosphorsäure
2HO, PO_5	zweibasische	"
3HO, PO_5	dreibasische	"

in welchen Formeln die HO, 2HO und 3HO ausdrücken, dass die Salze der einbasischen Phosphorsäure durch Vertretung von HO durch MO (M ein Metall), jene der zweibasischen durch Vertretung von 1 oder 2 HO durch 1 oder 2 MO, endlich die Salze der dreibasischen durch Vertretung von 1, 2 oder 3 HO durch 1, 2 oder 3 MO entstehen.

Es ist aber nur eine Hypothese, dass in den verschiedenen Phosphorsäuren die Verbindung PO_5 als solche mit Wasser noch als solchem verbunden sei und wengleich diese Annahme gerade bei den Phosphorsäuren, die grosse Aehnlichkeit derselben insofern sehr befriedigend erklärt, als eben in allen diesen Säuren dann dieselbe Verbindung, PO_5 , nur mit verschiedenen Mengen chemisch gebundenen Wassers wiederkehrt, so machen sich doch auch hier alle die Bedenken geltend, die wir bezüglich der Theorie im Allgemeinen S. 125 u. f. dargelegt haben.

Dieselbe ist
hypothetisch.

Die neuere Theorie nimmt in den verschiedenen Phosphorsäuren ein gemeinsames zusammengesetztes Radical PO_2 an, einen zusammengesetzten, sich wie ein Element verhaltenden Körper, aber es würde für Anfänger geradezu verwirrend sein, wollten wir diese Theorie hier entwickeln; es wird Zeit sein, dieselbe dann zu besprechen, wenn wir, wie es in der organischen Chemie der Fall ist, die Annahme sogenannter zusammengesetzter Radicale nicht mehr werden entbehren können. Hier ziehen wir es vor, uns der einfachen sogenannten empirischen Formeln zu bedienen.

a. Einbasische Phosphorsäure.

Metaphosphorsäure.



Aequivalent- und Molekulargewicht = 80. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 38,75, Sauerstoff 60,00, Wasserstoff 1,25.

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.

Salpeter-
saurer Silber
und Baryt be-
wirken
weisse
Fällung.
Albumin
wird gefällt.

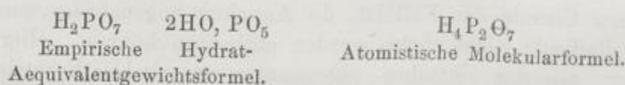
Die Auflösung der Salze der einbasischen Phosphorsäure, welche nur 1 Aeq. Metall enthalten, wird durch salpetersaures Silber und Barytwasser weiss gefällt und die Auflösung der Säure fällt Albumin. Die einbasische Phosphorsäure, mit doppelt so viel Wasser als sie enthält zusammengebracht, verwandelt sich in die dreibasische H_3PO_8 , mit eben so viel Wasser, als sie enthält, bildet sie die zweibasische $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

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 beendigt 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.



Aequivalentgewicht = 89. Molekulargewicht = 178. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 34,83, Sauerstoff 62,93, Wasserstoff 2,24.

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 Metall, die

andere ein Aequivalent Metall und ein Aequivalent Wasserstoff enthält. In den Auflösungen dieser Salze bewirkt Barytwasser keinen Niederschlag, salpetersaures Silber einen weissen (Ag_2PO_7); 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 pyrophosphorsaurigen 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°C ., wobei sie ihr drittes Wasseräquivalent verliert und zu zweibasischer Phosphorsäure wird. Aus dem zweibasisch-phosphorsaurigen Natrium, Na_2PO_7 , erhält man sie, indem man durch Fällung mit einem Bleisalz daraus zweibasisch-phosphorsauriges Blei darstellt und dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Darstellung.

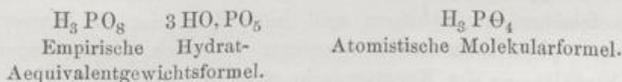


Der Ausgangspunkt für die Darstellung der zweibasischen Phosphorsäure ist hier die Darstellung des zweibasisch-phosphorsaurigen Natriums, welches man sehr leicht durch Glühen aus dem dreibasischen Salze, Na_2HPO_8 erhält, das dabei 1 Aeq. Wasser verliert, ohne selbes bei der Auflösung in Wasser wieder aufzunehmen: $\text{Na}_2\text{HPO}_8 = \text{Na}_2\text{PO}_7 + \text{HO}$.

Auch auf nassem Wege kann die dreibasische Phosphorsäure in zweibasische oder Pyrophosphorsäure verwandelt werden, nämlich durch Auflösen des dreibasischen phosphorsaurigen Silbers in überschüssiger wässriger dreibasischer Phosphorsäure und Erwärmen. Hierbei wird, zuerst nach der Formelgleichung: $2(\text{Ag}_3\text{PO}_8) + \text{H}_3\text{PO}_8 = 3(\text{Ag}_2\text{HPO}_8)$ das saure Silbersalz der dreibasischen Phosphorsäure gebildet und dieses verliert bei weiterer Einwirkung der Wärme und der Phosphorsäure, 1 Aeq. Wasser und geht in pyrophosphorsauriges Silber über.

c. Dreibasische Phosphorsäure.

Gewöhnliche Phosphorsäure.



Aequivalent- und Molekulargewicht = 98. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 31,63, Sauerstoff 65,31, Wasserstoff 3,06.

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

Eigenschaften.

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 als 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 Silber erzeugt in ihren Salzen einen zeisig-gelben Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Silber. Die dreibasische Phosphorsäure bildet drei Reihen von Salzen, in welchen die drei Wasserstoffäquivalente ganz oder zum Theil durch Metalle ersetzt sind.

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

Wird die Lösung der dreibasischen Phosphorsäure abgedampft, so geht zuerst chemisch nicht gebundenes Wasser fort und es bleibt dreibasische Phosphorsäure als syrupähnliche Flüssigkeit; wird aber dieser Syrup noch stärker erhitzt, so verliert er durch Zersetzung 1 Aeq. Wasser und bildet dann zweibasische Phosphorsäure, gegläht verwandelt sich diese in einbasische unter abermaligem Austritt von 1 Aeq. Wasser. Das dritte Wasserstoffäquivalent 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 es aus den soeben gemachten Angaben erhellt.

Darstellung.

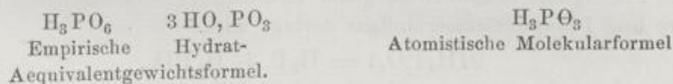
Darstellung. Die dreibasische Phosphorsäure gewinnt man auf verschiedene Weise. Wenn man Phosphor mit Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydirt und nach der Auflösung sämmtlichen Phosphors die Salpetersäure durch Abdampfen verjagt, so bleibt dreibasische Phosphorsäure im Rückstand. Auch aus Knochenasche erhält man dreibasische Phosphorsäure durch Zerlegung mit Schwefelsäure. Die Knochenasche besteht nämlich im Wesentlichen aus dreibasisch-phosphorsaurem Calcium, welches durch Digestion mit Schwefelsäure in schwefelsaures Calcium und dreibasische Phosphorsäure zerlegt wird. Die vom schwefelsauren Calcium abfiltrirte saure Flüssigkeit wird abgedampft, gegläht, 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 phosphorsaures Magnesium unlöslich abgeschieden wird, welches ebenfalls aus der Knochenasche stammt.

Vorkommen.

Vorkommen der Phosphorsäure. Freie Phosphorsäure ist in der Natur bisher noch nicht nachgewiesen, dagegen sind phosphorsaure Salze in allen drei Naturreichen sehr verbreitet. Im Thierreiche enthalten die Knochen reichliche Mengen von phosphorsaurem

Calcium, 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.



Aequivalent- und Molekulargewicht = 82. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 37,81, Sauerstoff 58,53, Wasserstoff 3,66.

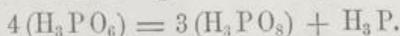
Anhydrid der phosphorigen Säure. Wasserfreie phosphorige Säure, PO_3 oder P_2O_3 . Diese Verbindung stellt eine weisse, sehr voluminöse, flockige, sublimirbare Masse dar von knoblauchähnlichem Geruch, welche aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und sich dabei so sehr erhitzt, dass sie sich von selbst entzündet und zu Phosphorsäure verbrennt.

Anhydrid der phosphorigen Säure.

Man erhält sie, indem man vollkommen trockene atmosphärische Luft im langsamen Strome über überschüssigen Phosphor leitet, der sehr gelinde erwärmt wird.

Die phosphorige Säure ist eine farblose, syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit, die durch vorsichtiges Verdunsten krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen verliert sie kein Wasser, sondern setzt sich in dreibasische Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas um:

Die phosphorige Säure ist ein sehr starkes Reduktionsmittel und giftig.



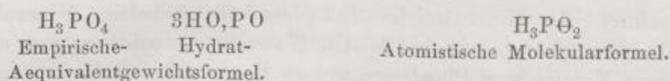
Die phosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel, indem sie grosse Neigung besitzt, sich zu Phosphorsäure zu oxydiren und daher der Luft und vielen Metalloxyden den Sauerstoff entzieht. Sie ist giftig.

Sie ist, wie obige Formeln lehren, ebenfalls eine dreibasische Säure und ihre Salze setzen sich beim Erhitzen in phosphorsaure und Phosphorwasserstoff um.

Darstellung. Am einfachsten erhält man die phosphorige Säure durch Behandlung von Phosphorchlorür mit Wasser, wobei sich 3 Aeq. HCl und 1 Aeq. H_3PO_6 bilden: $(Cl_3P + 6HO = 3HCl + H_3PO_6)$. Auch wenn Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt wird, bildet sich phosphorige Säure, die in Tropfen abfließt und aufgesammelt werden kann.

Darstellung.

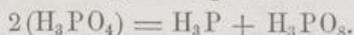
Unterphosphorige Säure.



Aequivalent- und Molekulargewicht = 66. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 46,97, Sauerstoff 48,48, Wasserstoff 4,85.

Eigen-
schaften.

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



Sie ist
ebenfalls
ein sehr
kräftiges
Reductions-
mittel.

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

Die unterphosphorigsauren Salze enthalten meist 1 Aequivalent Metall und 2 Aequivalente Wasserstoff. Beim Kochen mit Kaliumoxyd in wässriger Lösung entwickeln sie Wasserstoffgas und verwandeln sich in dreibasisch-phosphorsaure Salze.

Darstellung.

Darstellung. Die unterphosphorige Säure erhält man durch Zerlegung des unterphosphorigsauren Baryums 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. 117 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 Sicherheits-

röhre. — 2. Verbrennung des Phosphors. Sie wird zweckmässig auf einem Porcellanteller 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. 118). 3. Entzündung des

Fig. 117.

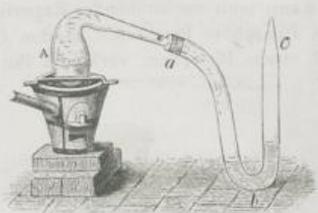
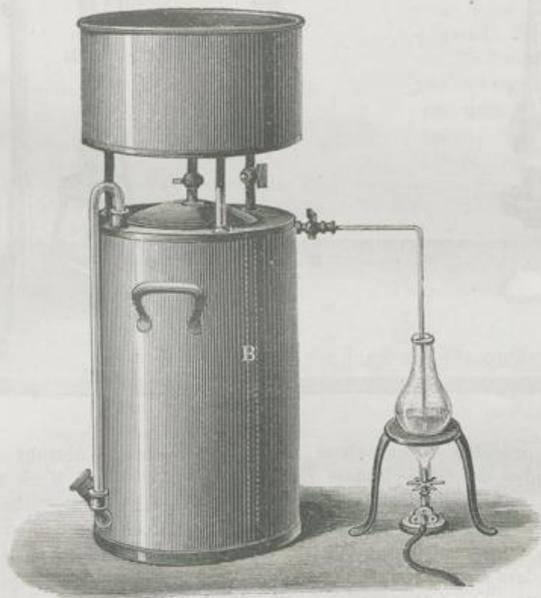


Fig. 118



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 Schmelzen des Phosphors und leitet hierauf aus einem Gasometer Sauerstoffgas zu dem Phosphor (Fig. 119).

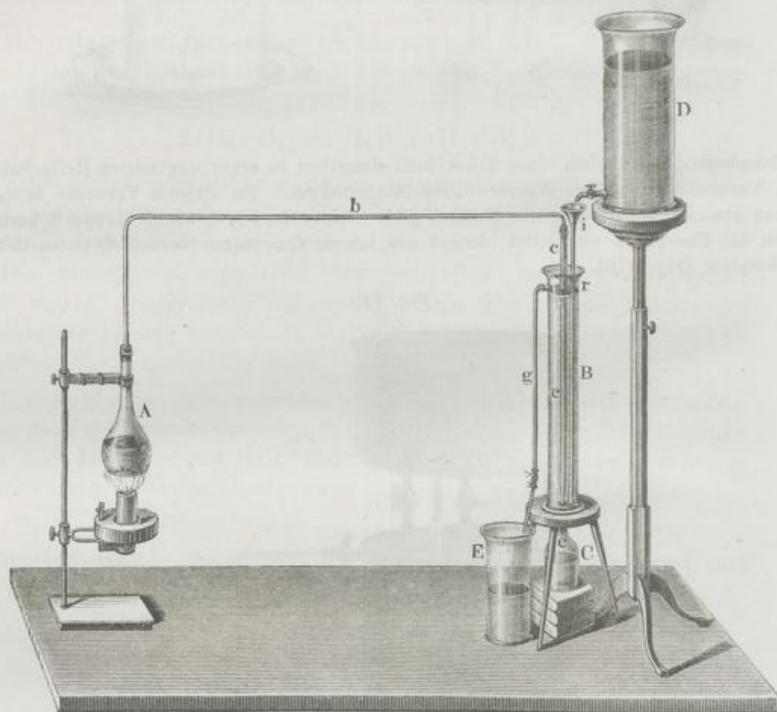
Fig. 119.



Das untere Ende der Zuleitungsröhre besteht zweckmässig aus einer Messingkanüle, die an das Glasrohr mittelst eines Stückchens vulcanisirten 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. 221 beschriebene und

Fig. 106 ab gebildete Experiment dienen. 5. Um die Selbstentzündung des Phosphors in feiner Vertheilung 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, 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. 120, bringt man Wasser und etwas Phosphor, verbindet ihn mit

Fig. 120.

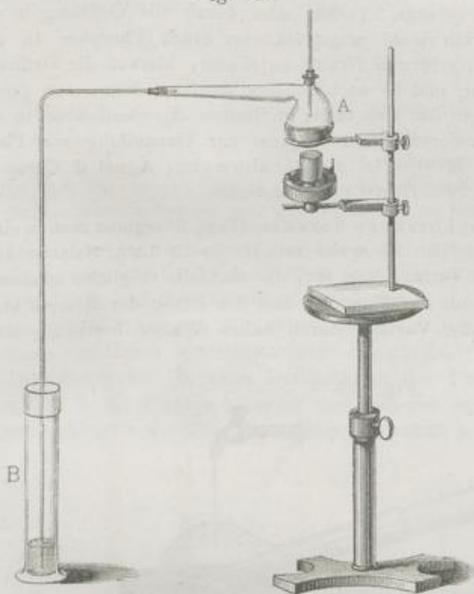


Darstellung
von amor-
phem Phos-
phor.

einer Gasleitungsröhre *b* und diese mit dem gläsernen Kühlrohr *ccc*, welches durch den Boden des Glascylinders *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, 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 Dämpfe 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 (Mitscherlich's Verfahren). Zur Darstellung von amorphem Phosphor benutzt man den Apparat Fig. 121.

Fig. 121.



In der Retorte *A* befindet sich trockener Phosphor, an diese schliesst sich eine Gasleitungsröhre an, die unter rechten Winkel gebogen ist und deren vertical absteigender Schenkel mindestens die Länge des Barometers besitzt; diese Röhre taucht unter 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° C. Sehr bald nimmt der Phosphor eine

carminrothe Färbung an, indem er sich zum Theil in amorphem Phosphor verwandelt.

Zur Darstellung des Phosphorsäureanhydrids verwendet man entweder den

Fig. 122.



Apparat Fig. 118, oder den folgenden (Fig. 122).

Darstellung wasserfreier Phosphorsäure.

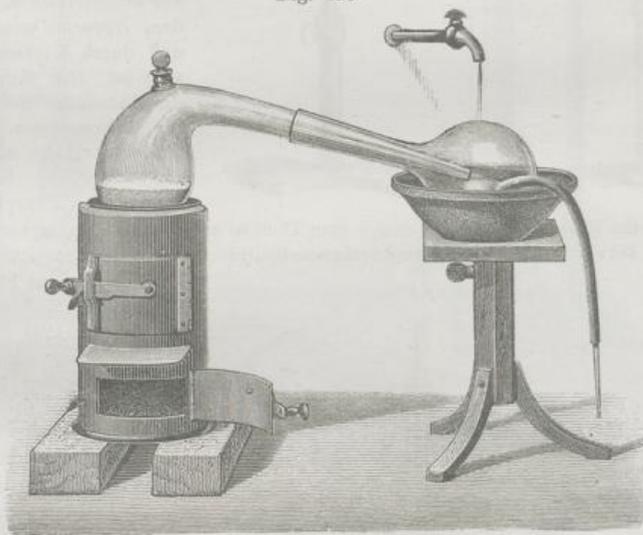
Man verbrennt den Phosphor in dem grossen dreihalsigen Ballon *A*, der zuvor gut ausgetrocknet ist. Durch den die obere Tubulatur verschliessenden Kork geht ein weites Glasrohr *ab*, welches an beiden Enden offen ist und an dessen unterem Ende *b* mittelst Platindrahts eine kleine Porzellanschale *c* 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 rechtwinkeliges Glasrohr von einiger Weite mit der wohlgetrockneten Flasche *B* 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 von Anhydrid gewinnen, das sich theils im Ballon *A*, theils aber in der Flasche *B* absetzt. Ein sehr zweckmässiger Apparat zur Darstellung von Phosphorsäureanhydrid in grösseren Mengen ist von Grabowsky, Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXXVI. S. 119, beschrieben und abgebildet.

Darstellung
wasserhaltiger
Phosphorsäure.

Um wasserhaltige Phosphorsäure darzustellen, übergiesst man in einer geräumigen tubulirten Retorte 1 Thl. Phosphor mit 10 bis 12 Thln. Salpetersäure von 1,2 specif. Gew., legt eine Vorlage lose vor, die ebenfalls möglichst geräumig sein soll und erwärmt gelinde mit der Vorsicht, dass der Inhalt der Retorte nicht ins Sieden kommt, während die Vorlage durch kaltes Wasser beständig stark abgekühlt wird. Fig. 123.

Fig. 123.



Ist die meiste Flüssigkeit überdestillirt und der Phosphor noch nicht vollständig gelöst, so giesst man das Destillat in die Retorte zurück und destillirt 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 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

Salpetersäuredämpfe wahrgenommen werden können. Die so erhaltene Säure kann hierauf beliebig mit Wasser verdünnt werden.

Um wasserfreie phosphorige Säure darzustellen, bringt man ein Stück Phosphor in eine an dem Ende *a* zur feinen Spitze ausgezogene Glasröhre Fig. 124 und verbindet das Ende *b* derselben mit einem Aspirator. Erhitzt man

Darstellung wasserfreier phosphoriger Säure.

Fig. 124.



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 letzterer im Ueberschusse vorhanden bleibt, zu phosphoriger Säure,

welche sich im oberen 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. 125), 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. 125 und 126.

Darstellung wasserhaltiger phosphoriger Säure.

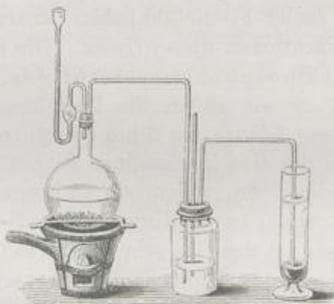
Die durch die langsame Verbrennung des Phosphors gebildete phosphorige Säure fällt in die Flasche hinunter und löst sich in dem Wasser auf. Die Glasstangen mässigen die Einwirkung des Sauerstoffs und verhüten die zu starke Er-

Fig. 127.

Fig. 125.



Fig. 126 .



hitzung, 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. 127, 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.

Phosphor und Wasserstoff.

Phosphor
und Was-
serstoff.

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

	H	P
H P_2 = Fester Phosphorwasserstoff	1	: 62
$\text{H}_2 \text{P}$ = Flüssiger Phosphorwasserstoff	2	: 31
$\text{H}_3 \text{P}$ = Phosphorwasserstoffgas	3	: 31

Phosphorwasserstoffgas.

 $\text{H}_2 \text{P}$

Aequivalentgewichtsformel.

 $\text{H}_3 \text{P}$

Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 34. Volumgewicht (specif. Gewicht, Wasserstoff = 1) 17. Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) 1,178. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 91,43; Wasserstoff 8,57.

Eigen-
schaften.Selbstentzündliches
und nicht
selbstentzündliches
Gas.Die Selbstentzündlichkeit
rührt von
einer ge-
ringern Bei-
mischung
des flüs-
sigen Phos-
phorwasser-
stoffs her.

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 erzeugen 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, $\text{H}_2 \text{P}$, 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, H_3P , ein Aequivalent H entzogen wird, wird der flüssige Phosphorwasserstoff gebildet, der sich als Dampf mit dem übrigen Gase mengt und dasselbe entzündlich macht.

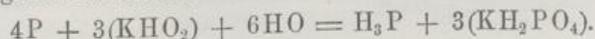
Mehrere Metalle, wie Kupfer, in dem Gase erhitzt, entziehen dem Gase Phosphor, indem sich Phosphormetalle bilden und reiner Wasserstoff zurückbleibt. Auch Silberoxyd wird dadurch in Phosphorsilber verwandelt.

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 besitzt im Allgemeinen weder saure noch basische Eigenschaften, jedoch zeigt es nicht nur allein in dem Typus seiner Zusammensetzung, sondern auch in seinem Verhalten eine gewisse Uebereinstimmung mit dem Ammoniak: H_3N 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 irgend welche 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 nichtselbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas erhält man durch Erhitzen von wasserhaltender phosphoriger, oder unterphosphoriger Säure, bei Zersetzung des Phosphorcalciums durch Chlorwasserstoffsäure, bei Behand-

Das Phosphorwasserstoffgas hat viele Analogien mit dem Ammoniak.

Vorkommen.

Darstellung.

lung von Kalihydrat und Phosphor mit Weingeist, endlich, wenn man ein Gemisch von Phosphorkupfer und Cyankalium statt mit Wasser mit Weingeist behandelt.

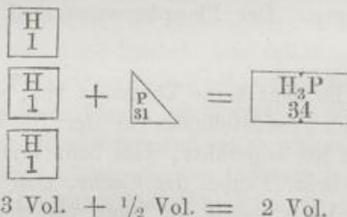
Das durch Erhitzen von Phosphor mit Kali oder Kalk dargestellte Gas enthält stets Wasserstoffgas beigemischt.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Wenn man das Phosphorwasserstoffgas durch metallisches Kupfer bei Glühhitze zerlegt, so bildet sich Phosphorkupfer und Wasserstoff. Letzterer nimmt nun allein einen grösseren Raum ein, als vor der Zersetzung das Phosphorwasserstoffgas selbst. Sein Volumen beträgt $1\frac{1}{2}$ Vol. von 1 Vol. des Gases. Hieraus, so wie aus der Gewichtsanalyse des Gases, welche ergibt, dass im Phosphorwasserstoffgase 31 Gew.-Thle. Phosphor mit 3 Gew.-Thln. Wasserstoff verbunden sind, schliessen wir, dass in 1 Vol. desselben

	$1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff	.	1,5	Gewthle.
und	$\frac{1}{4}$ Vol. Phosphor	.	15,5	" "
	<hr style="width: 100%;"/>			
	1 Vol. H_3P	.	.	17 Gewthle.

enthalten sind, womit auch die durch den Versuch gefundenen specifischen Gewichte gut übereinstimmen. 2 Vol. des Gases entstehen demnach durch Vereinigung und Condensation von 3 Vol. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf, was wir graphisch räumlich und gewichtlich wie folgt versinnlichen:



In dieser volumetrischen Zusammensetzung zeigt sich eine Abweichung von dem sonst so analogen Ammoniak insofern, als in letzterem 3 Vol. H mit 1 Vol. N sich zu 2 Vol. condensiren und das Aequivalent- und Volumgewicht beim Stickstoff zusammenfallen, während beim Phosphor das Aequivalentgewicht ein halbes Volumen repräsentirt, wie wir dies, nach A. W. Hofmann's Vorgang, durch das Halbquadrat versinnlichen.

Flüssiger Phosphorwasserstoff.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 33. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 93,34; Wasserstoff 6,66.

Farblose, das Licht stark brechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, bei + 30° bis 40° 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 Rauches verbrennend. In Terpentinöl und Alkohol wie es scheint löslich, sich dabei aber äusserst rasch zersetzend.

Eigenschaften.

Der flüssige Phosphorwasserstoff zersetzt sich sehr leicht von selbst und unter dem Einflusse vieler anderer Körper in festen Phosphorwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas (nichtseltentzündliches): $5(H_2P) = 3(H_3P) + HP_2$. 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. Der flüssige Phosphorwasserstoff bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium, sowie bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf H_3P . Die Darstellung aber ist eine sehr umständliche Operation. Die Zerlegung des Phosphorcalciums erfolgt nach beistehender Gleichung:

Darstellung



Fester Phosphorwasserstoff.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 63. Proc. Zusammensetzung: Phosphor 89,42; Wasserstoff 1,58.

Frisch bereitet, schön gelbes, flockiges Pulver, am Lichte sich allmählich orangegelb färbend, geschmack- und geruchlos, oder von schwachem Phosphorgeruch (wenn nicht ganz rein), schwerer als Wasser, im Dunkeln nicht leuchtend, in trockener Luft sich unzersetzt erhaltend, bis auf 200° C. erhitzt, oder mit einem Hammer geschlagen, sich entzündend. An feuchter Luft zersetzt er sich allmählich, rasch und zuweilen mit Ex-

Eigenschaften.

plosion 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.

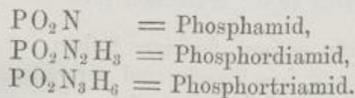
Was man bisher für PN_2 gehalten, ist wahrscheinlich PN_2H .

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.

Darstellung.

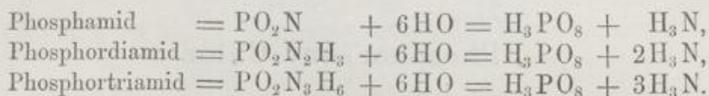
Man erhält diesen Körper durch Erhitzen von Fünffach-Schwefelphosphor mit überschüssigem Salmiak, ferner durch Einwirkung von Phosphorpersulfid auf Salmiak, durch Erhitzen von amorphem Phosphor mit Schwefelblumen und Salmiak, endlich durch Behandlung von pulverförmigem Phosphorcalcium mit Schwefel und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

Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphorchlorid und Phosphoroxchlorid 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:



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:

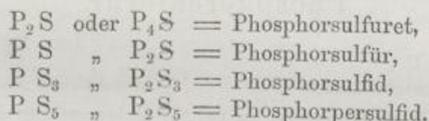


Phosphor und Schwefel.

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 als 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 bekannten 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° 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.

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

P S_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.

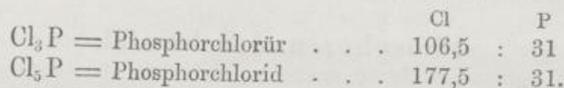
P S_5 = Phosphorpersulfid. Blassgelber, krystallinischer Körper. Entsteht unter Feuererscheinung und heftiger Explosion, wenn ein Ge-

menge von Phosphor und Schwefel auf 100° 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:



Die Vereinigung des Phosphors mit Chlor erfolgt unter Feuererscheinung.

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.

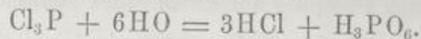
Ausserdem gehört hierher das Phosphoroxychlorid, PCl_3O_2 und das Phosphorsulfochlorid, PCl_3S_2 .

Phosphorchlorür.

Cl_3P Aequivalentgewichtsformel.	Cl_3P Atomistische Molekularformel.
Aequivalent- und Molekulargewicht = 137,5. Specif. Gewicht Wasserstoff = 1) 68,75 berechnet. Specif. Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1) berechnet 4,764, gefunden 4,742. Specif. Gewicht des liquiden 1,45 (Wasser = 1). Proc. Zusammensetzung: Phosphor 22,5; Chlor 77,5.	Volungewicht des Dampfes (specif. Gewicht Wasserstoff = 1) 68,75 berechnet. Specif. Gewicht des Dampfes (atmosph. Luft = 1) berechnet 4,764, gefunden 4,742. Specif. Gewicht des liquiden 1,45 (Wasser = 1). Proc. Zusammensetzung: Phosphor 22,5; Chlor 77,5.

Eigenschaften.

Wasserklare, schwere, stark rauchende und durchdringend riechende Flüssigkeit, bei 78° C. siedend und bei Berührung mit Wasser in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure zerfallend:



Darstellung.

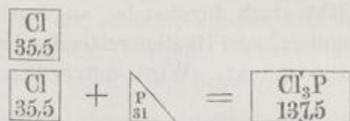
Darstellung. Man erhält das Phosphorchlorür, indem man Chlorgas über in einer Retorte bis nahe zum Sieden erhitzten überschüssigen Phosphor leitet.

Volumetrische Zusammensetzung.

Volumetrische Zusammensetzung. Aus der Gewichtsanalyse des Phosphorchlorürs und dem specifischen Gewichte des Dampfes desselben ergibt sich, dass 1 Vol. des Dampfes

$\frac{1}{4}$ Vol. Phosphordampf . . .	15,5 Gewthle.
$1\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas . . .	53,25 "
1 Vol. Cl_3P	68,75 Gewthle.

enthält, oder es vereinigen sich $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf und 3 Vol. Chlorgas zu 2 Vol. Phosphorchlorür, graphisch:



$$3 \text{ Vol.} + \frac{1}{2} \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$

Das Volumen- und Verdichtungsverhältniss ist demnach hier genau dasselbe wie beim Phosphorwasserstoffgas.

Phosphorchlorid.



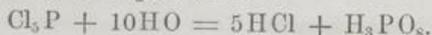
Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht (?) = 208,5. Proc. Zusammensetzung:
Phosphor 14,86; Chlor 85,14.

Feste, weisse, an der Luft stark rauchende, krystallinische Masse, sehr flüchtig, obgleich erst bei 148°C . siedend und bei derselben Temperatur ungefähr schmelzend. Mit Wasser zerfällt das Phosphorchlorid in Chlorwasserstoff und Phosphorsäure: Eigen-
schaften.



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

Die volumetrische Zusammensetzung des Phosphorchloriddampfes ist nicht mit Sicherheit bekannt, da das Phosphorchlorid nicht unzersetzt zu verdampfen scheint, sondern die Erscheinung der Dissociation darbietet, indem es in Phosphorchlorürdampf und Chlorgas zerfällt, welche beiden sich aber beim Erkalten wieder zu Phosphorchlorid vereinigen. Volumen-
verhält-
nisse.

Phosphoroxychlorid.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalent- und Molekulargewicht = 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 ver- Eigen-
schaften.

treten sind, oder als Phosphorsäureanhydrid, in dem 3 Aeq. Sauerstoff durch Chlor vertreten sind.

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.

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 es durch Einwirkung von Borsäure oder gewisser organischer Stoffe, wie z. B. der Oxalsäure auf Phosphorchlorid.

Phosphorsulfochlorid.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Schwefelantimon erhält man das Phosphorsulfochlorid, PCl_3S_2 . Bewegliche, an der Luft rauchende, bei 124°C. siedende, durchdringend riechende Flüssigkeit von 1,63 specif. Gewicht. Durch Wasser wird es allmählich in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Phosphor und Brom.

Die Bromverbindungen des Phosphors sind den Chlorverbindungen sehr ähnlich.

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:

	Br	O	P
Br_3P = Phosphorbromür . . .	240		: 31
Br_5P = Phosphorbromid . . .	400		: 31
$\text{Br}_3\text{O}_2\text{P}$ = Phosphoroxbromid . . .	240 + 16		: 31 = 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_2 , 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:

Jodverbindungen des Phosphors.

	J	P
J_2P = Phosphorjodür	254	: 31
J_3P = Phosphorjodid	381	: 31
J_5P = Phosphorperjodid	635	: 31

Rein dargestellt wurden bisher das Jodür und Jodid.

Das Phosphorjodür bildet orangerothe, lange, biegsame Prismen, die bei 100°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°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.

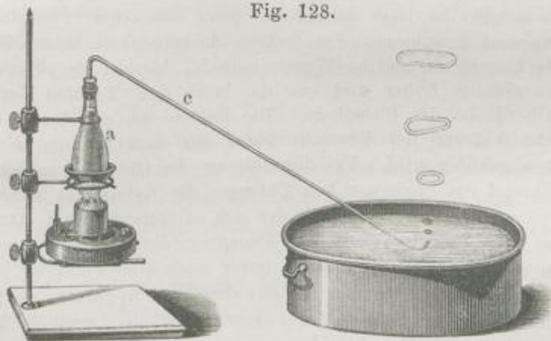
Chemische Technik und Experimente.

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 spiralig gewundener regelmässiger Ring von weissem Rauche erhebt, der ruhig in die Höhe steigt und sich dabei beständig erweitert. Fig. 128 versinnlicht das Experiment.

Darstellung selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases.

Fig. 128.



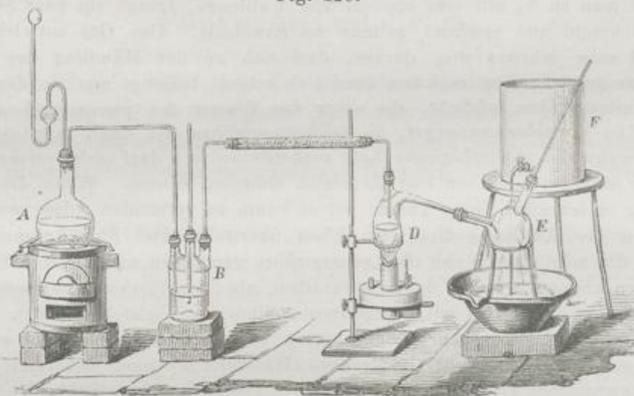
Von der Bildung des selbstentzündlichen und nichtselbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases mittelst Phosphorcalcium und Phosphorkupfer wird bei diesen Verbindungen die Rede sein.

Um zu zeigen, dass nichtselbstentzündliches 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 nichtselbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und leitet das sich leicht und regelmässig entwickelnde Gas in eine kleine Porzellanschale, die mit reiner, von aller Untersalpetersäure (durch Erwärmen und Durchleiten von Kohlensäure) befreiter Salpetersäure von 1,34 specif. Gewicht gefüllt ist. Die Gasblasen steigen darin auf, ohne dass Entzündung erfolgt. Fügt man nun zu der Säure einen 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.

Darstellung
von Phosphorchlorür
und Phosphorchlorid.

Zur Darstellung des Phosphorchlorürs, welche Gelegenheit darbietet, die Entzündung des Phosphors im Chlorgase zu zeigen, benutzt man den Apparat Fig. 129.

Fig. 129.



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, leitet 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.