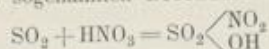


Stickstoffoxyde für das Bleikammerverfahren besitzen (S. 133). Es entsteht hierbei als Zwischenprodukt durch Vereinigung von Salpetersäure mit Schwefeldioxyd eine kristallinische Verbindung, die sogenannten Bleikammerkristalle oder Nitrosylschwefelsäure:



Die Verbindung, die bei 73° schmilzt, ist als ein gemischtes Anhydrid aus Schwefelsäure und salpetriger Säure aufzufassen, in die sie durch Wasser zerlegt wird:



Denkt man sich in der salpetrigen Säure, deren Formel wir schreiben können: O:N·OH das Hydroxyl durch Chlor oder Brom ersetzt, so erhalten wir die Formeln ONCl und ONBr. Das einwertige Radikal ON- führt den Namen Nitrosyl, die beiden Verbindungen heißen daher Nitrosylchlorid und Nitrosylbromid. Nitrosylchlorid ist im Königswasser enthalten (S. 181), es entsteht durch direkte Vereinigung von Stickoxyd mit Chlor als ein gelbes Gas, das sich in der Kälte zu einer Flüssigkeit verdichtet, die bei -5,6° siedet. Es wird durch Wasser in Salzsäure und salpetrige Säure zerlegt: ONCl + H₂O = HNO₂ + HCl. Nitrosylchlorid ist als das Chlorid der salpetrigen Säure aufzufassen.

Salpetrige Säure und schweflige Säure können sich direkt miteinander vereinigen zu einer Verbindung, die den Namen Dihydroxylaminsulfosäure trägt und die vielleicht als Zwischenprodukt bei der Darstellung der Schwefelsäure nach dem Bleikammerprozeß auftritt: HNO₂ + H₂SO₃ = (HO)₂NSO₃H. Beim Vermischen von Sulfiten und Nitriten in wässriger Lösung entstehen Salze der Säuren HO·N(SO₃H)₂, Hydroxylamindisulfosäure, und N(SO₃H)₃, Nitrilosulfosäure. Das Amid der Salpetersäure, H₂N·NO₂, Nitramid, ist durch Spaltung organischer Verbindungen als eine kristallinische, sehr unbeständige Verbindung erhalten worden, die die Eigenschaften einer Säure besitzt.

Phosphor, P.

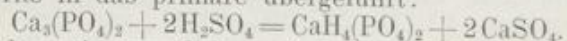
Atomgewicht 31.

Das zweite Glied der Stickstoffgruppe, der Phosphor, kommt im Gegensatz zum Stickstoff in der Natur nie in freiem Zustande vor, hingegen sind die Salze der Phosphorsäure, die Phosphate genannt werden, sehr verbreitet. Namentlich das Calciumphosphat ist in einer entweder Calciumchlorid oder -fluorid enthaltenden Doppelverbindung, dem Apatit, 3Ca₃(PO₄)₂·CaCl₂ oder 3Ca₃(PO₄)₂·CaF₂, sowohl in den ältesten, als auch in den jüngsten Gesteinsschichten zu finden. Andere häufig vorkommende Phosphate sind der Wawellit, der basisches Aluminiumphosphat, 4AlPO₄·2Al(OH)₃·9H₂O, und der Vivianit, der Eisenphosphat, Fe₃(PO₄)₂·8H₂O, darstellt. Bei der Verwitterung werden diese Mineralien unter dem Einfluß von Wasser und Kohlensäure zersetzt, die Phosphorsäure wird in Lösung übergeführt und an andern Orten in Gestalt schwer löslicher Salze niedergeschlagen. Auf diese Art erklärt man die Bildung großer Lager von Calciumphosphat, Ca₃(PO₄)₂, Phosphorit, die an den verschiedensten Orten vorkommen. Die durch Verwitterung phosphorsäurehaltiger Mineralien in den Erdboden gelangenden löslichen Verbindungen der Phosphorsäure sind von größter Bedeutung für das Gedeihen des Pflanzen- und Tierlebens. Die Pflanzen nehmen lösliche Phosphate, deren sie zu ihrem Wachstum bedürfen, aus dem Erdboden auf und bilden aus ihnen die phosphorhaltigen organischen Verbindungen, die sich im Protoplasma und namentlich in den Zellkernen finden. Ebenso wichtig ist die Phosphorsäure für die Ernährung des tierischen Organismus. Die Tiere entnehmen ihren Bedarf an phosphorsäurehaltigen Verbindungen dem Pflanzenreiche entweder direkt in der vegetabilischen Nahrung oder

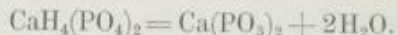
mittelbar durch das Fleisch der Pflanzenfresser, und verwenden sie zum Aufbau ihres Knochengerüsts, das zum größten Teile aus Calciumphosphat besteht, aber auch die Hirn- und Nervensubstanz sind reich an phosphorhaltigen Verbindungen. In den Abbauprodukten des tierischen Organismus, die in den Harn und die Exkremente übergehen, finden sich phosphorsaure Salze, und auch der aus Vogel-Exkrementen bestehende Guano ist reich an ihnen und verdankt ihnen neben seinem Gehalt an Stickstoffverbindungen seinen Wert als Düngemittel. Auch die Koprolithe, Exkremente von Tieren vergangener Erdperioden, bestehen fast nur aus Calciumphosphat.

Während die Verbindungen des Phosphors in ihrer Zusammensetzung eine große Übereinstimmung mit denen des Stickstoffs zeigen, sind die Eigenschaften, die die beiden Elemente in freiem Zustande aufweisen, ganz verschieden. Während der Stickstoff bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas ist, ist der Phosphor ein fester Körper, vor allem aber steht er zu dem chemisch so indifferenten Stickstoff durch seine Reaktionsfähigkeit im Gegensatz.

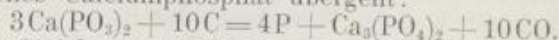
Darstellung. Zum ersten Male wurde der Phosphor in elementarem Zustande 1669 durch den Alchemisten BRAND dargestellt, der bei den Versuchen, die künstliche Darstellung des Goldes zu entdecken, den beim Eindampfen des Harns verbleibenden Rückstand der Destillation unterwarf und dabei geringe Mengen Phosphor erhielt. Der hierbei auftretende chemische Prozeß ist derselbe wie bei der fabrikmäßigen Darstellung des Phosphors, die aus den organischen Stoffen des Harns beim Erhitzen entstehende Kohle reduziert die Phosphorsäure zu Phosphor, der flüchtig ist und überdestilliert. Bei der technischen Darstellung geht man von der Knochenasche oder von Mineralphosphaten aus, die durch Glühen mit Kohle unter Abscheidung von Phosphor reduziert werden. Es ist aber erforderlich, dem Calciumphosphat vorher einen Teil seines Calciums zu entziehen, und das geschieht durch Behandlung mit Schwefelsäure. Die Phosphorsäure als dreibasische Säure bildet neben dem normalen noch zwei saure Calciumsalze (s. unter Phosphorsäure), durch die Schwefelsäure wird das sogenannte tertiäre Calciumphosphat der Knochenasche oder des Phosphorits in das primäre übergeführt:



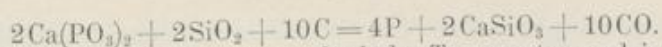
Die Lösung des primären Salzes wird vom unlöslichen Calciumsulfat abgezogen, eingedampft und geglüht, wodurch es in Calciummetaphosphat übergeht:



Das Calciummetaphosphat wird mit Kohle gemischt in tönernen Retorten erhitzt, wobei eine teilweise Reduktion zu Phosphor erfolgt, der überdestilliert und unter Wasser aufgefangen wird. Die Kohle verbrennt zu Kohlenoxyd, während das Calciummetaphosphat wieder in gewöhnliches Calciumphosphat übergeht:



Wie aus der Gleichung zu ersehen ist, bleibt hierbei der dritte Teil des Phosphors als Phosphat zurück. Es gelingt indessen, eine vollständige Ausnutzung des Phosphats herbeizuführen, wenn man die Destillation bei Gegenwart von Quarzsand vornimmt. Dieser besteht aus Siliciumdioxid oder Kieselsäureanhydrid, SiO_2 , und führt zur Bildung von Calciumsilikat:



Dieses Verfahren erfordert eine sehr hohe Temperatur und ist namentlich in Aufnahme gekommen, seitdem das Erhitzen auf elektrischem Wege stattfindet. Hierbei wird die Reaktionsmasse durch einen Lichtbogen von innen erhitzt, der überdestillierende Phosphor wird unter Wasser gesammelt und durch Destillation gereinigt. Seit der Einführung des elektrischen Verfahrens wird der Phosphor, der früher nur in Frankreich, England und Amerika gewonnen wurde, auch in Deutschland (in der Fabrik Elektron in Griesheim a. M.) dargestellt.

Eigenschaften. Der durch Destillation gewonnene, sogenannte weiße Phosphor ist nahezu farblos oder schwach gelb und, wenn er langsam erstarrt, vollkommen durchsichtig. Bei gewöhnlicher Temperatur läßt er sich wie Wachs schneiden, in der Kälte ist er hart und spröde. Er schmilzt schon bei 44° und beginnt bei 290° zu sieden, verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur. Er besitzt also einen beträchtlichen Dampfdruck und verflüchtigt sich daher leicht mit den Wasserdämpfen, wenn er in ein Gefäß mit siedendem Wasser gebracht wird. Seine charakteristische Eigenschaft ist seine leichte Entzündlichkeit. In trockenem Zustande entzündet er sich beim Erwärmen auf 60° , ebenso beim Reiben und beim Zerschneiden, er muß daher stets unter Wasser aufbewahrt und darf nur unter Wasser zerschnitten werden, was um so mehr zu beachten ist, da brennender Phosphor sehr gefährliche und schwer heilende Brandwunden erzeugt. Der weiße Phosphor besitzt das spezifische Gewicht 1,83, er ist in Wasser unlöslich, auch in Alkohol löst er sich fast nicht, Glycerin löst 0,2 %, Eisessig 1 %. Sehr viel bessere Lösungsmittel sind Äther, Terpentinöl und andere ätherische und fette Öle, wie Lebertran. Am leichtesten löst er sich in Schwefelkohlenstoff, 1 Teil hiervon vermag 18 Teile Phosphor zu lösen. Der weiße Phosphor besitzt kristallinische Struktur, und zwar kristallisiert er aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff in Kristallen des regulären Systems.

Das Molekulargewicht des Phosphors ergibt sich aus seiner Dampfdichte. Bezogen auf Sauerstoff ($\text{O}_2 = 32$) ist das spezifische Gewicht des Phosphordampfes = 124, dies ist also sein Molekulargewicht (S. 27). Sein Atomgewicht läßt sich auf folgende Weise feststellen. Der Phosphor bildet mit Wasserstoff eine gasförmige Verbindung, den Phosphorwasserstoff, dessen Dichte das Molekulargewicht 34 ergibt, und der aus 31 Gewichtsteilen Phosphor und 3 Gewichtsteilen Wasserstoff besteht. Von diesem Gase enthält also ein Liter nur den vierten Teil derjenigen Phosphormenge, die in einem Liter Phosphordampf von derselben Temperatur enthalten ist, eine Molekel Phosphor gibt mithin vier Molekeln Phosphorwasserstoff, und da eine Molekel dieser Verbindung wenigstens ein Atom Phosphor enthalten muß, so besteht die Phosphormolekel wenigstens aus vier Atomen. Andererseits gibt es keine gasförmige Verbindung des Phosphors, die weniger Phosphor enthielte, als das gleiche Volumen Phosphorwasserstoff, wir sind also berechtigt anzunehmen, daß eine Molekel Phosphorwasserstoff nicht mehr als ein Atom Phosphor enthält, wir nehmen daher das Atomgewicht des Phosphors zu 31 an und betrachten seine Molekel als vieratomig (S. 31). Erst oberhalb 1400° wird seine Dampfdichte geringer, als der Formel P_4 entspricht, es tritt also dann eine Dissoziation der Molekel ein. Auch in gelöstem Zustande entspricht das Molekular-

gewicht des Phosphors der Formel P_4 , wie sich aus der Siedepunkterhöhung ergibt, die Schwefelkohlenstoff erfährt, wenn Phosphor darin gelöst wird (S. 75).

Der weiße Phosphor verbrennt mit gelblichweißer, helleuchtender Flamme, in reinem Sauerstoff erfolgt die Verbrennung mit blendendem Glanze. Das Verbrennungsprodukt ist Phosphorpentoxyd, P_2O_5 . Auch unterhalb der Entzündungstemperatur erfolgt schon eine langsame Oxydation des Phosphors, und die dabei frei werdende Wärmemenge ist häufig groß genug, um ihn auf die Entzündungstemperatur zu erwärmen, er ist daher selbstentzündlich. Die Gefahr der Selbstentzündung wird gesteigert, wenn er in fein verteilterm Zustande vorliegt. Gießt man einige Tropfen einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff auf Fliespapier, so tritt nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs Entzündung ein. Die langsame Verbrennung, der der Phosphor an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur unterliegt, ist die Ursache, daß er im Dunkeln leuchtet. Davon ist auch sein Name abgeleitet (von *phós*, Licht, und *phorós*, tragen). Bei dieser langsamen Oxydation macht sich ein eigentümlicher Geruch bemerkbar, der sogenannte Phosphorgeruch, der auf der Bildung von Ozon beruht (S. 46). Merkwürdigerweise findet in reinem Sauerstoff kein Leuchten statt, verdünnt man den Sauerstoff, indem man den Druck verringert oder indem man ihn mit indifferenten Gasen mischt, so tritt Leuchten und langsame Oxydation wieder auf. Auch die Gegenwart vieler Substanzen, wie Terpentinöl, Kampfer, Schwefelwasserstoff, verhindern das Leuchten, hingegen verläuft die Oxydation in feuchter Luft viel schneller als in trockner. Der Phosphor hat ferner die Eigenschaft, die Luft, die in reinem Zustande die Elektrizität nicht leitet, zu einem Leiter zu machen. Infolge seiner großen Neigung, sich zu oxydieren, wirkt weißer Phosphor auf viele sauerstoffhaltige Verbindungen, z. B. auf Salpetersäure, als energisches Reduktionsmittel. Auch auf viele Metallsalze wirkt er reduzierend, indem er aus ihren Lösungen die Metalle ausfällt. Mit großer Heftigkeit verbindet er sich auch mit den Halogenen, in Kali- und Natronlauge löst er sich auf, wobei er zum Teil in Phosphorwasserstoff und zum Teil in sauerstoffhaltige Verbindungen übergeht.

Mit der großen chemischen Reaktionsfähigkeit des weißen Phosphors hängt vermutlich auch seine heftige physiologische Wirkung zusammen, er ist eins der stärksten Gifte, das schon in sehr kleinen Dosen tödlich wirkt. Er gehört, ebenso wie das Arsen, zu den Zellgiften, das sind Gifte, die jedes lebende Protoplasma abtöten, ohne dabei stark verändernd auf das Eiweiß einzuwirken. Die stärkste Veränderung erleiden bei einer Phosphorvergiftung Leber und Niere, die der Schwellung und Verfettung anheimfallen, auch verursacht er zahlreiche innere Blutungen. Ist die Dosis nicht tödlich, so erzeugt er doch Übelkeit und Erbrechen, Entzündung der Magen- und Darmschleimhaut mit heftigen Schmerzen und Durchfall. Als Gegenmittel gegen Phosphorvergiftung wird häufig Terpentinöl gegeben, als wirksames Mittel hat sich Kupfersulfat erwiesen, da sich metallisches Kupfer auf den Phosphorkügelchen niederschlägt und sie vor der Resorption schützt. In kleinen, medizinischen Dosen, die nur den Bruchteil eines Milligramms betragen dürfen, und in der Regel in Öl gelöst gegeben werden, wirkt er auf das Knochensystem ein, indem er eine

Vermehrung der kompakten Knochensubstanz unter Verengung der Markhöhle herbeiführt. Er wird daher bei der Behandlung von Knochenkrankheiten, wie Rhachitis, angewandt. Sehr häufig ist bei den Arbeitern in den Phosphorfabriken die chronische Phosphorvergiftung, die in der fortgesetzten Einatmung der Phosphordämpfe ihre Ursache hat. Sie hat die Phosphornekrose zur Folge, die sich in eigentümlichen Knochenerkrankungen, wie Beinhautentzündung und Absterben des Unterkiefers äußert.

Der weiße Phosphor kommt in Stangen gegossen in mit Wasser gefüllten Gefäßen in den Handel. Läßt man diese Stangen längere Zeit dem Licht ausgesetzt stehen, so überziehen sie sich allmählich mit einer roten Schicht. Dieselbe Umwandlung kann durch Erhitzen des Phosphors bei Luftabschluß erzielt werden, er geht dann in den roten Phosphor über. Der Phosphor tritt also in zwei allotropen Zuständen auf (S. 119). Der rote Phosphor hat ganz andere Eigenschaften als der weiße, er stellt die beständigere Modifikation dar, die sich aus der weißen bei höherer Temperatur und unter dem Einfluß des Lichts bildet. Man gewinnt den roten Phosphor durch Erhitzen des weißen in eisernen Kesseln auf 250—300°. Er enthält dann in der Regel noch geringe Mengen der weißen Modifikation, von der man ihn durch Kochen mit Natronlauge befreit, die den roten Phosphor nicht löst. Dieser ist auch in Schwefelkohlenstoff unlöslich, verdampft nicht bei gewöhnlicher Temperatur und ist nicht schmelzbar. Sein spezifisches Gewicht beträgt 2,2, er ist viel härter als der weiße, bei weitem nicht so reaktionsfähig, leuchtet nicht an der Luft, entzündet sich erst bei 260° und ist nicht giftig. Man hielt den roten Phosphor früher nicht für kristallisationsfähig und nannte ihn daher auch amorphen Phosphor, doch stellt er tatsächlich eine kleinkristallinische Masse dar. Auch in Lösung wandelt sich der weiße Phosphor in roten um. Läßt man eine Schwefelkohlenstofflösung im Lichte stehen, so scheidet sich ein scharlachroter Niederschlag aus. Dieser aus der Lösung erhaltene rote Phosphor ist viel heller als der durch Erhitzen gewonnene, was auf seine feinere Verteilung zurückzuführen ist, auf der es auch beruht, daß er eine größere Reaktionsfähigkeit besitzt. Aus Lösungen gefällte Stoffe sind stets feiner verteilt und darum heller und reaktionsfähiger als solche, die bei höherer Temperatur dargestellt wurden und zum Teil zusammengesintert sind. Die Umwandlung des weißen Phosphors in roten wird durch manche Stoffe, wie Spuren von Jod, katalytisch beschleunigt. Eine sichere Erklärung für das Verhältnis, in dem die beiden Modifikationen zueinander stehen, läßt sich nicht geben, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß der rote Phosphor ein Polymerisationsprodukt des gelben darstellt, daß sie sich also durch ihre Molekulargröße unterscheiden. Werden die beiden Phosphorarten in Verbindungen übergeführt, so verschwindet der Unterschied. Wird der rote Phosphor der Destillation unterworfen und der Dampf schnell abgekühlt, so wandelt er sich wieder in den gelben um. Es ergibt sich aus allen diesen Beziehungen, daß die rote Modifikation auch bei gewöhnlicher Temperatur die beständigere ist, daß sich also der weiße Phosphor andauernd in metastabilem Zustande befindet (S. 120), nur geht die Umwandlung in die beständigere rote Modifikation bei Vermeidung von Belichtung und Erwärmung so langsam vor sich, daß er unbegrenzt lange haltbar erscheint. Daß bei schneller Ab-

kühlung des Phosphordampfs stets die weiße Modifikation erhalten wird, beruht auf der allgemeinen Erscheinung, daß sich bei der Entstehung einer Substanz, von der mehrere Modifikationen existieren, stets zunächst die unbeständigste Form bildet, die mehr oder weniger schnell in die beständigste übergeht. Die Rückverwandlung des roten Phosphors ist nur durch den vorherigen Übergang in Dampf, nicht aber direkt möglich, der Phosphor ist also im Gegensatz zum Schwefel nicht enantiotrop, sondern monotrop (S. 120).

Der weiße Phosphor des Handels ist meistens arsenhaltig, was von dem zuweilen beträchtlichen Arsengehalt der rohen Schwefelsäure herrührt, die zum Aufschließen der Phosphate dient. In Anbetracht der kleinen Mengen, in denen er zur medizinischen Verwendung gelangt, ist der Arsengehalt ohne Bedeutung, es gelingt aber, einen völlig arsenfreien Phosphor zu erhalten, indem man ihn zweimal mit Wasserdampf destilliert.¹ Als Phosphoröl, *Oleum phosphoratum*, bezeichnet man in Deutschland und Österreich eine 0,1prozentige Auflösung von Phosphor in Mandelöl, die durch mäßiges Erwärmen des mit Mandelöl übergossenen Phosphors bis zum Schmelzen und Schütteln bis zur erfolgten Lösung bereitet wird. Die Arzneibücher verschiedener Länder (Schweiz, Frankreich, England) schreiben ein einprozentiges Phosphoröl vor. Wie der Phosphor selbst, so ist auch das Phosphoröl vor Licht geschützt, und zwar in kleinen, völlig gefüllten Gläsern aufzubewahren.

Der elementare Phosphor dient zur Herstellung einiger Phosphorverbindungen, ferner zur Bereitung von Phosphorlatwergen zur Vergiftung von Ratten, eine sehr kleine Menge findet als Medikament gegen Rhachitis Verwendung, bei weitem der größte Teil aber wird in der Zündholzindustrie verbraucht.

Prüfung. Der zum medizinischen Gebrauch dienende Phosphor soll auch an der Oberfläche weißlich-gelb, aber nicht rot sein. Die chemische Prüfung wird sich auf einen Gehalt an Arsen und an Schwefel erstrecken. Man oxydiert 1 g Phosphor auf dem Dampfbade in einem mit einem Trichter bedeckten Glaskolben mit 30 g 25prozentiger Salpetersäure, nach erfolgter Lösung wird die überschüssige Salpetersäure durch Eindampfen entfernt, und der Rückstand in 50 ccm Wasser gelöst. Arsen ist hierbei zu Arsensäure, Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert worden, die Lösung darf daher weder durch Schwefelwasserstoff (bei einstäudigem Einleiten unter Erwärmung), noch durch Bariumnitrat eine Veränderung erleiden.

Zündhölzer. Als Ersatz der alten Sitte, mit Hilfe von Zündschwamm, Stahl und Stein Feuer zu erzeugen, tauchten 1812 die CHANCEL'schen Funkfeuerzeuge auf, Hölzchen, die an einem Ende mit Schwefel und Kaliumchlorat überzogen waren und sich beim Eintauchen in konzentrierte Schwefelsäure entzündeten. Seit 1832 stellte man Reibhölzer dar, deren Zündmasse aus Kaliumchlorat und Schwefelantimon bestand, und die die Eigenschaft besaßen, an jeder rauhen Fläche zu zünden. Um dieselbe Zeit tauchten die ersten Phosphorzündhölzer auf, deren Kuppe über einem Schwefelüberzug als Zündmasse eine Mischung von weißem Phosphor, Kaliumchlorat, Schwefelantimon und Leim enthielten. Die Flamme übertrug sich von der Zündmasse auf den Schwefel und von diesem auf das Holz. Um die Verwendung des giftigen weißen Phosphors zu vermeiden, wurde er 1848 von BÖTTGER durch roten Phosphor ersetzt, der im Gemisch mit Schwefelantimon und Schwefelkies der Reibfläche einverleibt wurde, während die Zündholzkuppen, die nur an dieser Reibfläche zünden, Kaliumchlorat, Kaliumbichromat, Mennige und Schwefelantimon enthalten. Diese Hölzer kamen zuerst von Schweden aus als schwedische oder Sicherheitszündhölzer in den Handel. In Deutschland, Frankreich, Dänemark, Holland und der Schweiz ist heute die Verwendung des weißen Phosphors in der Zündholzindustrie gesetzlich verboten, da indessen auch Zündhölzer, die an jeder

¹ Berichte der deutschen chem. Ges., 33, 2684 [1900].

Reibfläche fangen, ein Bedürfnis sind, so werden heute wieder solche Hölzer dargestellt, und zwar besteht ihre Kuppe aus rotem Phosphor und sauerstoffabgebenden Substanzen, wie Kaliumchlorat und Calciumplumbat.

Nachweis des Phosphors. Die leichte Zugänglichkeit des weißen Phosphors und seine große Giftigkeit haben häufig Veranlassung zu Vergiftungen gegeben, die allerdings, seitdem er nicht mehr zur Darstellung von Zündhölzern benutzt werden darf, bedeutend abgenommen haben. Wegen seiner leichten Oxydierbarkeit ist der Nachweis in Leichenteilen und Speiseresten in den meisten Fällen nur kurze Zeit nach der Vergiftung möglich. Der Nachweis gründet sich auf die charakteristischste Eigenschaft des weißen Phosphors, seine Fähigkeit, im Dunkeln zu leuchten, und auf die Reaktionen seines nächsten Umwandlungsproduktes, der phosphorigen Säure, die im normalen Organismus nicht vorkommt. Als Vorprobe kann die Reduktion des Silbernitrats durch Phosphordampf benutzt werden. Das mit Wasser zu Brei angerührte Untersuchungsobjekt wird in einem Kolben auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. In den Hals des Kolbens, der mit einem Uhrglase bedeckt ist, läßt man zwei Streifen Filtrierpapier frei hinabhängen, deren eins mit Silbernitratlösung, das andere mit Bleiessig befeuchtet ist. Enthält das Untersuchungsobjekt Phosphor, so

verflüchtigt er sich und reduziert das Silbernitrat unter Schwärzung infolge der Abscheidung von Silber und Phosphorsilber, Ag_3P , während das Bleiessigpapier unverändert bleibt. Schwärzt sich dieses ebenfalls, dann kann auch die Schwarzfärbung des Silbernitrats durch Schwefelwasserstoff hervorgerufen sein, der sich häufig aus faulenden Eiweißstoffen entwickelt. Der Versuch ist im Dunkeln auszuführen oder der Kolbenhals mit schwarzem Papier zu umwickeln, um eine Reduktion des Silbernitrats durch das Licht zu verhüten. Der sichere Nachweis des Phosphors ist indessen nur durch das MITSCHERLICH'sche Verfahren zu erbringen, das auf der Flüchtigkeit des Phosphors mit Wasserdämpfen und auf der Fähigkeit der überdestillierenden Phosphordämpfe beruht, dort, wo sie mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommen, noch in den minimalsten Mengen ein deutliches Leuchten hervorrufen. Das Untersuchungsobjekt wird mit Wasser zu einem ganz dünnen Brei angerührt, schwach angesäuert, und in einem dunklen Raume in dem Kolben a (Abb. 42) zum Sieden erhitzt. Den Wasserdämpfen mischen sich Phosphordämpfe bei, die sich meistens schon im Kolben als weiße Nebel bemerkbar machen und an der Stelle des aufsteigenden Rohrs b oder des Kühlers c, wo sie infolge der Kondensation der Wasserdämpfe mit Luft in Berührung kommen, ein phosphoreszierendes Leuchten hervorrufen. Der Phosphor oxydiert sich hierbei zu phosphoriger Säure, die sich in der Vorlage sammelt und durch ihre reduzierenden Eigenschaften nachgewiesen werden kann (s. unter phosphorige Säure). Ist die Menge des überdestillierten Phosphors nicht zu gering, so entgeht ein Teil der Oxydation und sammelt sich in Form kleiner Kügelchen in der Vorlage an. Es ist bei diesem Verfahren zu beachten, daß eine Anzahl Stoffe, wie Alkohol, Ather, Terpentinöl, Schwefelwasserstoff, das Leuchten verhindern.

Destillation mit Wasserdampf. Obleich der Phosphor erst bei 290° siedet, destilliert er mit den Wasserdämpfen über, sein Siedepunkt wird also durch die Gegenwart des siedenden Wassers herabgedrückt. Diese Erscheinung beruht auf dem Gesetz der Partialdrucke, wonach in einem Gasgemisch jedes Gas (oder jeder Dampf) die physikalische Wirkung ausübt, die dieselbe Menge des Gases ausüben würde, wenn es denselben Raum für sich allein ausfüllte (S. 19).

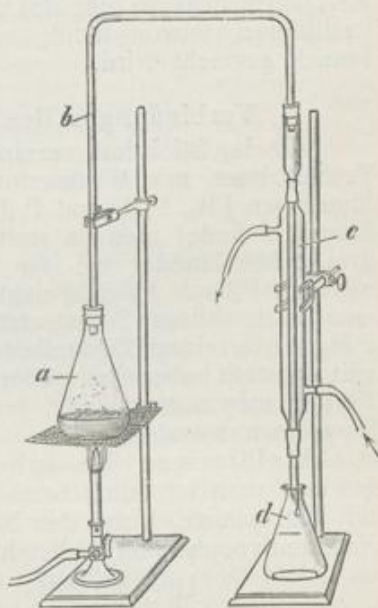


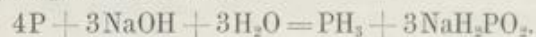
Abb. 42.
Nachweis des Phosphors durch
Destillation mit Wasser.

Der Siedepunkt einer jeden Substanz ist vom Druck abhängig und geht bei einer Verminderung des Drucks herab. Die beiden überdestillierenden Dämpfe (Wasser- und Phosphordampf) üben zusammen den Druck einer Atmosphäre aus, keiner beeinflußt aber den Dampfdruck des andern. Das überdestillierende Gemisch enthält neben sehr viel Wasserdampf nur wenig Phosphordampf, und da der Druck, den die geringe Menge Phosphordampf ausübt, so groß ist, als ob sie den ganzen Raum allein ausfüllte, so ist er außerordentlich klein und der Phosphor kann unter diesem geringen Druck verdampfen. Wie der Wasserdampf den Siedepunkt des Phosphors herabdrückt, so wird auch umgekehrt der Siedepunkt des Wassers durch den mitdestillierenden Phosphor erniedrigt, nur ist diese Erniedrigung infolge der geringen Konzentration des Phosphordampfs sehr unbedeutend. Wie den Phosphor, so kann man sehr viele andere Substanzen, deren Siedepunkt viel höher liegt als der des Wassers, mit Wasserdämpfen zusammen destillieren, wovon häufig zur Reinigung flüchtiger Substanzen Gebrauch gemacht wird.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

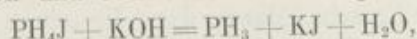
Wie der Stickstoff, verbindet sich auch der Phosphor in mehreren Verhältnissen mit Wasserstoff, und zwar kennt man die drei Verbindungen PH_3 , P_2H_4 und P_{12}H_6 . Eine direkte Vereinigung der beiden Elemente findet niemals statt, aber die Verbindungen entstehen alle drei nebeneinander bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium, P_2Ca_2 . Es entweicht hierbei ein Gas, das sich an der Luft entzündet. Diese Selbstentzündlichkeit beruht auf der Verbindung P_2H_4 , die in reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit darstellt, aber das gasförmige PH_3 begleitet. P_{12}H_6 ist ein fester Körper, man unterscheidet demnach gasförmigen, flüssigen und festen Phosphorwasserstoff.

Gasförmigen Phosphorwasserstoff oder Phosphin, PH_3 , gewinnt man am einfachsten durch Erhitzen von weißem Phosphor mit Natronlauge, wobei das Natriumsalz der unterphosphorigen Säure, Natriumhypophosphit, entsteht:



Auch hierbei entsteht etwas P_2H_4 und infolgedessen ist das Gas selbstentzündlich, leitet man es aber durch ein u-Rohr, das sich in einer Kältemischung befindet, so wird der flüssige Phosphorwasserstoff zurückgehalten und man erhält das Phosphin als ein farbloses, nicht selbstentzündliches, sehr giftiges Gas von äußerst widerwärtigem Geruch, der an den faulender Fische erinnert. In Wasser ist es sehr wenig löslich, durch hohe Temperatur und durch den elektrischen Funken wird es in Wasserstoff und Phosphor zerlegt, und zwar liefert gemäß der Gleichung: $4\text{PH}_3 = \text{P}_4 + 6\text{H}_2$ ein Volumen Phosphorwasserstoff $1\frac{1}{2}$ Volumen Wasserstoff. Entzündet, verbrennt das Phosphin mit glänzendem Licht zu Wasser und Phosphorpentoxyd, im Chlorgase entzündet es sich und verbrennt ebenfalls mit glänzender Lichterscheinung. Wie die Verbindung in der Zusammensetzung dem Ammoniak entspricht, so teilt sie mit ihm auch die Fähigkeit, sich mit Säuren zu Salzen zu vereinigen, die aber viel unbeständiger sind als die Ammoniumsalze. Wegen ihrer Analogie mit diesen werden sie

Phosphoniumverbindungen genannt. Ihre geringere Beständigkeit rührt daher, daß die basischen Eigenschaften des Phosphorwasserstoffs viel weniger ausgeprägt sind als die des Ammoniaks. Besonders leicht vereinigt sich Phosphorwasserstoff mit Jodwasserstoff zu einem dem Salmiak ähnlichen weißen Salz, dem Phosphoniumjodid: $\text{PH}_3 + \text{HJ} = \text{PH}_4\text{J}$. Durch Wasser oder Alkalien wird dieses Salz in Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff zerlegt:



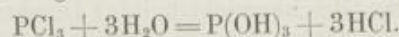
man benutzt es daher zur Darstellung ganz reinen Phosphorwasserstoffs. Noch unbeständiger sind das Phosphoniumbromid, PH_4Br , und das Chlorid, PH_4Cl .

Der flüssige Phosphorwasserstoff, P_2H_4 , dessen Trennung vom gasförmigen schon beschrieben wurde, ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei $57-58^\circ$ siedet, etwa so schwer ist wie Wasser, und sich an der Luft sofort entzündet. Die einfachste Formel, die der Zusammensetzung der Verbindung entspricht, ist PH_2 , die Molekulargröße ist aber wahrscheinlich doppelt so groß, so daß der flüssige Phosphorwasserstoff entsprechend dem Hydrazin zusammengesetzt ist. Er ist wenig beständig, beim Aufbewahren zersetzt er sich in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff. Dieser stellt einen gelben, flockigen Stoff dar, der schwerer ist als Wasser. Seine Zusammensetzung kann durch die Formel P_2H ausgedrückt werden, doch ergibt sich aus der Erniedrigung des Gefrierpunkts, die er in geschmolzenem Phosphor hervorruft, daß seine Molekulargröße sechsmal größer ist, so daß ihm die Formel P_{12}H_6 zukommt (S. 75).

Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen.

Mit den Halogenen vereinigt sich der Phosphor direkt, und zwar in mehreren Verhältnissen. Er tritt drei- und fünfwertig auf und bildet demnach die Verbindungen PCl_3 und PCl_5 , PBr_3 und PBr_5 , PF_3 und PF_5 , während er sich mit Jod zu den beiden Verbindungen PJ_3 und P_2J_4 vereinigt. Die Phosphorhalogenverbindungen sind sehr reaktionsfähige Stoffe, besonders leicht tauschen sie bei der Einwirkung von Wasser die Halogenatome gegen Hydroxyle aus. Die Affinität zum Phosphor sinkt vom Fluor über das Chlor und Brom zum Jod, in demselben Sinne nimmt daher die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Verbindungen ab.

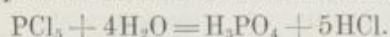
Das **Phosphortrichlorid**, PCl_3 , Phosphorchlorür, entsteht bei der Verbrennung des Phosphors in einer Chloratmosphäre. Um es in größeren Mengen darzustellen, schmilzt man weißen Phosphor in einer mit Kohlendioxyd gefüllten Retorte auf dem Wasserbade und leitet einen Strom trocknen Chlors darüber. Die bei der Reaktion entstehende Wärme genügt, um das Trichlorid gleich zu destillieren. Das Phosphortrichlorid ist eine farblose Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,59, die bei 76° siedet. Seine Dampfdichte entspricht der Formel PCl_3 . Es löst sich in jedem Verhältnis in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform und vermag selbst auf viele Stoffe lösend einzuwirken, so löst es Phosphor in beträchtlicher Menge auf. Mit Wasser zersetzt es sich unter lebhafter Wärmeentwicklung, indem die drei Chloratome gegen Hydroxyle ausgetauscht werden, was zur Bildung von phosphoriger Säure führt:



Diese Reaktion verursacht das starke Rauchen des Phosphortrichlorids an der Luft, indem sich sein Dampf mit der Luftfeuchtigkeit umsetzt.

Das Phosphortrichlorid ist eine ungesättigte Verbindung, durch weitere Einwirkung von Chlor geht der Phosphor in den fünfwertigen Zustand über und es entsteht **Phosphorpentachlorid**, PCl_5 , das man auch direkt aus Phosphor gewinnen kann, wenn man ihn in einen geräumigen Kolben bringt, den man andauernd kühlt, und so lange Chlor einleitet, bis das anfangs entstehende Trichlorid sich in eine feste, trockne Masse verwandelt hat. Das Phosphorpentachlorid stellt eine weiße, kristallinische Masse dar, die einen die Schleimhäute heftig reizenden Geruch besitzt. Beim Erwärmen schmilzt die Verbindung nicht, sondern sie sublimiert, nur unter Druck erhitzt kann sie zum Schmelzen gebracht werden. An der Luft raucht sie stark, und dies sowohl, als der starke Geruch, zeigen, daß sie schon bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche Dampfspannung besitzt.

Mit Wasser reagiert das Phosphorpentachlorid, ebenso wie das Trichlorid, unter starker Wärmeentwicklung und Abgabe des gesamten Chlors, wobei Phosphorsäure und Chlorwasserstoff entstehen:

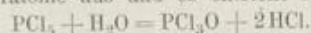


Auch die Hydroxyle der Säuren lassen sich auf diesem Wege durch Chlor ersetzen, so entsteht aus Schwefelsäure und Phosphorpentachlorid Chlorsulfonsäure (S. 144). Das Phosphorpentachlorid findet daher zur Darstellung der Säurechloride und überhaupt bei allen Reaktionen, bei denen es sich darum handelt, Hydroxyle oder Sauerstoff durch Chlor zu ersetzen, ausgebreitete Verwendung.

Dissoziation (S. 33). Die Dampfdichte des Phosphorpentachlorids ist viel kleiner, als der Formel PCl_5 entspricht, es muß also im Dampf eine größere Anzahl von Molekeln vorhanden sein, als die Zusammensetzung der Verbindung erwarten läßt. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in der mit zunehmender Erwärmung fortschreitenden Dissoziation in Phosphortrichlorid und freies Chlor. Dieser Zerfall läßt sich auch an der Farbe des Dampfs erkennen, der zunächst farblos ist, aber mit zunehmender Erwärmung immer grüner wird. Oberhalb 300° ist die Dissoziation nahezu vollständig. Bei der Abkühlung verschwindet die Grünfärbung wieder, und es scheidet sich aus dem Dampfe das unveränderte Phosphorpentachlorid ab. Es vollzieht sich also im Dampf die umkehrbare Reaktion: $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$. Zwischen dem Pentachlorid und seinen Dissoziationsprodukten besteht ein Gleichgewicht, das von der Temperatur abhängig ist. Da bei dieser Dissoziation aus einer Molekel zwei neue entstehen, so muß sie, wenn sie vollständig verläuft, eine Verdoppelung des Volumens zur Folge haben. Das Gleichgewicht wird mithin auch vom Druck abhängig sein, da der Druck jeder Veränderung, die mit einer Volumenvermehrung verbunden ist, entgegenwirkt (S. 58 und 119). Die Dissoziation in Phosphortrichlorid und Chlor läßt sich auch dadurch beweisen, daß sich die beiden Spaltungsstücke auf mechanischem Wege, nämlich durch Diffusion, voneinander trennen lassen. Für das Gleichgewicht zwischen dem dampfförmigen Pentachlorid und seinen Dissoziationsprodukten gilt die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes $a \cdot b = c \cdot k$, die wir S. 152 für das Gleichgewicht bei der Dissoziation eines binären Elektrolyten in seine Ionen kennen lernten. Bedeutet c die Konzentration des Phosphorpentachlorids, a und b die der beiden Spaltungsstücke PCl_3 und Cl_2 , so besitzt k für alle Temperaturen und

Drucke einen unabänderlichen Wert. Wird daher durch einseitige Vermehrung eines der beiden Spaltungsstücke, a oder b, das Gleichgewicht gestört, so muß es sich durch Vergrößerung von c wiederherstellen, das heißt, die Konzentration des Phosphorpentachlorids im Dampf muß zunehmen. Gibt man also dem Dampf des Pentachlorids entweder Trichlorid oder Chlor hinzu, so nähert sich seine Dampfdichte der normalen.

Phosphoroxychlorid. Während bei der Einwirkung von viel Wasser auf Phosphorpentachlorid Phosphorsäure und Salzsäure entsteht, treten bei mäßiger Einwirkung von Wasser nur zwei Chloratome aus und es entsteht Phosphoroxychlorid:



Die Verbindung entsteht auch bei direkter Oxydation des Phosphortrichlorids. So stellt man sie dar, indem man in Trichlorid, das sich in einem mit Kühler und Vorlage versehenen Destillierkolben befindet, nach und nach kleine Mengen von Kaliumchlorat einträgt:



Es findet hierbei Erwärmung statt, und nach beendeter Reaktion destilliert man das bei 110° siedende Oxychlorid ab. Auch durch Destillation eines Gemisches von Phosphorpentachlorid und -pentoxyd kann man es gewinnen:



Es ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,68, die bei $-1,5^\circ$ erstarrt. Mit Wasser setzt es sich unter lebhafter Reaktion zu Phosphorsäure und Salzsäure um:



Phosphortribromid, PBr_3 , entsteht ebenfalls durch direkte Vereinigung der beiden Elemente. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die an feuchter Luft stark raucht, hat das spezifische Gewicht 2,92 und siedet bei 175° . Phosphor und Jod löst es in reichlicher Menge auf. Durch Chlor wird das Brom aus der Verbindung verdrängt. Durch weitere Einwirkung von Brom auf das Tribromid entsteht das Phosphorpentabromid, PBr_5 , eine feste, kristallinische, gelbe Masse, die bei höherer Temperatur noch leichter als die Chlorverbindung dissoziiert. Durch Wasser werden die Phosphorbromide in analoger Weise zersetzt wie die Chloride.

Jod und Phosphor vereinigen sich ebenfalls leicht, es ist aber kein Pentajodid bekannt, sondern es entstehen die beiden Verbindungen PJ_3 , Phosphortriiodid, und P_2J_4 , Phosphorjodür. Das Triiodid bildet dunkelrote, säulenförmige Kristalle, die bei 55° schmelzen, das Phosphorjodür stellt orangefarbene Prismen vom Schmelzpunkt 110° dar. Seine Dampfdichte entspricht der Formel P_2J_4 .

Die beiden Fluoride, Phosphortrifluorid, PF_3 , und Phosphorpentafluorid, PF_5 , weichen in vieler Hinsicht von den andern Halogenverbindungen des Phosphors ab. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur farblose Gase, und gegen Wasser viel beständiger als die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen. Das Trifluorid siedet bei -95° , das Pentafluorid bei -75° . Das Pentafluorid zeigt die normale, der Formel PF_5 entsprechende Dampfdichte und dissoziiert erst bei hoher Temperatur in PF_3 und F_2 .

Oxyde des Phosphors.

Es sind drei Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff bekannt, das Phosphortrioxyd, P_2O_3 , Phosphortetroxyd, P_2O_4 , und Phosphorpentoxyd, P_2O_5 . Das Tri- und das Pentoxyd entstehen durch Vereinigung des Phosphors mit Sauerstoff. Beide zeigen in Dampfform die doppelte Dichte, wie die Formeln P_2O_3 und P_2O_5 erwarten lassen, so daß ihre Molekulargröße den Formeln P_4O_6 und P_4O_{10} entspricht, doch nennt man sie, den einfachen Formeln entsprechend, Phosphortrioxyd und -pentoxyd. Das Tetraoxyd ist vermutlich als eine Verbindung der beiden andern aufzufassen.

Die wichtigste dieser Verbindungen ist die sauerstoffreichste, das **Phosphorpentoxyd, P_2O_5 ,** das bei der Verbrennung des Phosphors als weißes, sehr hygroskopisches Pulver entsteht. Es stellt die höchste Oxydationsstufe des Phosphors dar, in der wir ihn als fünf-

wertig betrachten; man schreibt daher der Verbindung die Formel $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$ zu. Das Phosphorpentoxyd, das zu chemischen Arbeiten vielfach Verwendung findet, wird technisch durch Verbrennen von Phosphor in eisernen Trommeln gewonnen. Es stellt eine weiße, schneecartige Masse dar, die oberhalb 250° sublimiert. Es besitzt die Eigenschaft, nach der Belichtung mit intensiv grünem Lichte zu phosphoreszieren, und zwar um so lebhafter, je tiefer die Temperatur ist. Das Phosphorpentoxyd nimmt mit äußerster Begierde Wasser auf, um sich damit zu Phosphorsäure zu vereinigen, es stellt das energischste Trockenmittel dar, das wir kennen, und dient daher häufig zum Trocknen von Gasen und auch sonst zu Reaktionen, die unter Wasserabspaltung verlaufen. Seine Auflösung in Wasser erfolgt unter Zischen und starker Wärmeentwicklung, wobei es sich mit Wasser zu Phosphorsäure verbindet, es ist daher als Phosphorsäureanhydrid zu betrachten.

Reicht bei der Oxydation des Phosphors der Sauerstoff zur Bildung des Pentoxyds nicht aus, läßt man z. B. durch ein Rohr, in dem sich geschmolzener Phosphor befindet, einen starken Luftstrom streichen, so entsteht das **Phosphortrioxyd**, in dem das Verhältnis zwischen Phosphor und Sauerstoff der Formel P_2O_3 entspricht, aber sowohl Dampfdichtebestimmung wie die Molekulargewichtsbestimmung in Lösungsmitteln sprechen für die doppelte Molekulargröße. Es bildet in der Kälte eine schneeweiße, wachsähnliche, kristallinische Masse, die bei $+22,5^\circ$ zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmilzt und bei 173° siedet. An der Luft erwärmt verbrennt es zu Phosphorpentoxyd. Mit kaltem Wasser setzt es sich langsam zu phosphoriger Säure um, als deren Anhydrid es zu betrachten ist. Das Phosphortrioxyd ist sehr giftig, die physiologische Wirkung ist der des Phosphors ähnlich.

Wird das Trioxyd in einem geschlossenen Rohr auf 210° erhitzt, so bildet sich das **Phosphortetroxyd**, P_2O_4 , als eine farblose, kristallinische Masse: $2\text{P}_2\text{O}_4 = 2\text{P} + 3\text{P}_2\text{O}_4$. Löst man diese Verbindung in Wasser, so entsteht phosphorige Säure und Phosphorsäure, sie ist also vermutlich als ein gemischtes Anhydrid dieser beiden Säuren zu betrachten und gleicht darin der ihm analog zusammengesetzten Verbindung N_2O_4 .

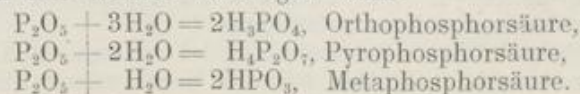
Die Säuren des Phosphors.

Die Oxyde des Phosphors vereinigen sich mit Wasser zu Säuren, deren Zahl eine ziemlich große ist, da die Vereinigung in mehreren Verhältnissen stattfinden kann. Die wichtigsten Säuren, von denen sich die andern nur durch den Wasserstoffgehalt unterscheiden, sind die folgenden:

Säuren.	Namen der Salze.
H_3PO_4 Phosphorsäure	Phosphate
H_3PO_3 Phosphorige Säure	Phosphite
H_3PO_2 Unterphosphorige Säure	Hypophosphite
H_2PO_3 Unterphosphorsäure.	Hypophosphate.

Phosphorsäure.

Die wichtigsten der Säuren des Phosphors sind diejenigen, die sich vom Phosphorpentoxyd ableiten, das sich in drei verschiedenen Verhältnissen mit Wasser vereinigen kann:

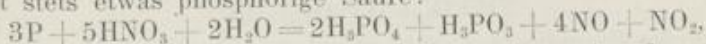


Die **Orthophosphorsäure**, H_3PO_4 , die gewöhnliche Phosphorsäure, ist in Gestalt ihrer Salze, der Phosphate, außerordentlich verbreitet,

sie dient im Phosphorit, im Guano, in der Thomasschlacke als Düngemittel, durch die den Pflanzen die zu ihrer Ernährung erforderliche Menge von Phosphorsäure zugeführt wird. Zu ihrer Darstellung geht man in der Regel von den Knochen aus, die durch Entfetten gereinigt und durch Brennen von organischen Stoffen befreit werden. Die zurückbleibende Knochenasche besteht im wesentlichen aus Calciumphosphat neben geringen Mengen Magnesiumphosphat. Die weißgebrannten Knochen werden mit verdünnter Schwefelsäure digeriert, wobei die Phosphorsäure in Lösung geht, während sich unlösliches Calciumsulfat bildet:

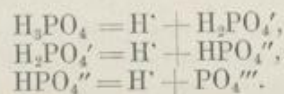


Vom Calciumsulfat wird abfiltriert und die Lösung eingedampft. Die geringen Mengen des in Lösung gegangenen Calciumsulfats lassen sich durch wiederholtes Eindampfen mit Schwefelsäure und der Überschuß der Schwefelsäure durch Glühen entfernen, doch enthält die auf diese Weise dargestellte Phosphorsäure stets geringe Mengen Magnesium, sowie die Verunreinigungen der Schwefelsäure, namentlich Arsen. Reine Phosphorsäure erhält man durch Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure. Man erwärmt in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben Phosphor mit der 16fachen Menge Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 auf dem Wasserbade. Die Salpetersäure darf nicht stärker sein, da die Reaktion sonst sehr heftig wird und explosionsartig verlaufen kann. Nach dem Auflösen des Phosphors wird die überschüssige Salpetersäure durch Abdampfen in einer offenen Schale entfernt. Die zurückbleibende Phosphorsäure enthält stets etwas phosphorige Säure:



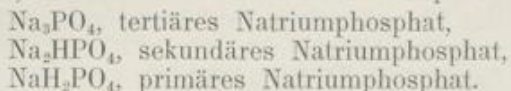
weshalb sie nochmals mit starker Salpetersäure eingedampft wird, wobei die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydiert wird. Aus dem Phosphor kommt in der Regel Arsen in die Säure, das durch Behandeln der mit Wasser verdünnten Säure mit Schwefelwasserstoff entfernt wird. Durch Konzentration der Phosphorsäurelösung bei 150° erhält man sodann einen Sirup, der beim Abkühlen meistens von selbst, sicher aber nach Zusatz eines Kriställchens kristallisierter Phosphorsäure erstarrt.

Die Phosphorsäure kristallisiert in großen, rhombischen, vier- oder sechsseitigen Säulen, sie schmilzt bei etwa 40° und löst sich in Wasser in jedem Verhältnis unter Wärmeentwicklung auf. Die konzentrierte Lösung ist eine sirupdicke Flüssigkeit, die beträchtlich schwerer ist als Wasser.¹ Gegen Oxydations- und Reduktionsmittel ist sie beständig. Da die Phosphorsäure drei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält, so ist sie eine dreibasische Säure, doch ist die Ionisationsfähigkeit der drei Wasserstoffatome sehr verschieden. Wie bei der Schwefelsäure auseinandergesetzt wurde, verläuft die Dissoziation bei mehrbasischen Säuren in mehreren Stufen (S. 136). Die stufenweise Dissoziation der Phosphorsäure läßt sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:



¹ Vgl. Tabelle X am Schlusse des Werks.

Während sich nun die erste dieser Reaktionen in wässriger Lösung ziemlich weitgehend vollzieht, so daß die Phosphorsäure als eine mittelstarke Säure gelten kann, tritt die weitere Dissoziation des einwertigen Anions $\text{H}_2\text{PO}_4'$ nur in geringem Maße ein, die Lösung enthält daher neben undissoziierten H_3PO_4 -Molekeln im wesentlichen die Ionen H' und $\text{H}_2\text{PO}_4''$. Entsprechend dem Gehalt an drei Säurewasserstoffatomen bildet die Phosphorsäure drei Reihen von Salzen, die als primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate unterschieden werden:

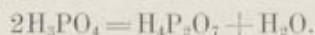


Die Phosphate der Alkalimetalle (Kalium und Natrium), die in den Säften des tierischen Organismus, namentlich im Blute reichlich enthalten sind, sind sämtlich in Wasser löslich, ebenso die primären Phosphate der übrigen Metalle, unlöslich aber sind die tertiären, die indessen durch starke Säuren in Lösung gebracht werden können. So wird das als Düngemittel dienende tertiäre Calciumphosphat durch Behandlung mit Schwefelsäure aufgeschlossen, d. h. in wasserlösliches primäres Phosphat übergeführt:

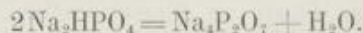


Diese aufgeschlossenen Phosphate werden als Superphosphate bezeichnet.

Man kann die Phosphorsäure auf 160° erhitzen, ohne daß sie Wasser verliert, oberhalb 200° gibt sie Wasser ab und geht in **Pyrophosphorsäure** über:



Die Salze der Pyrophosphorsäure erhält man durch Glühen der sekundären Phosphate:

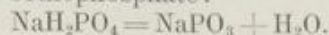


Die Pyrophosphorsäure ist in reinem Zustande eine farblose, kristallinische Masse, die sich in wässriger Lösung allmählich unter Wasseraufnahme wieder in Orthophosphorsäure umwandelt. Obwohl die Pyrophosphorsäure vier Säurewasserstoffatome enthält, leiten sich von ihr nicht vier Salzreihen ab, man kennt vielmehr nur zwei Reihen von Salzen, z. B. die beiden Natriumsalze $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Wird die Pyrophosphorsäure noch weiter erhitzt, was in einem Goldtiegel geschehen muß, da andere Metalle, auch Platin, angegriffen werden, so beginnt die Masse zu rauchen, da sich neben Wasser auch etwas Phosphorsäure verflüchtigt, und es hinterbleibt **Meta-**

phosphorsäure: $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$,

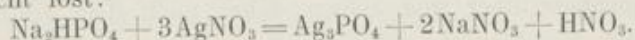
die beim Abkühlen zu einem harten Glase erstarrt und unter dem Namen glasige Phosphorsäure, *Acidum phosphoricum glaciale*, in Stangenform in den Handel kommt. Bei fortgesetztem Glühen verflüchtigt sie sich vollständig. Ihre Salze erhält man durch Erhitzen der primären Orthophosphate:



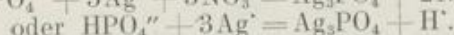
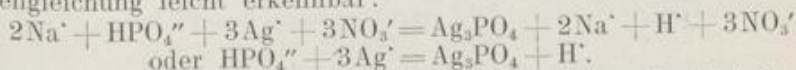
Die Metaphosphorsäure ist an der Luft zerfließlich, in Lösung verbindet sie sich allmählich mit Wasser, und bildet erst Pyrophosphorsäure, dann Orthophosphorsäure, doch geht diese Umwandlung in der Kälte sehr langsam vor sich, so daß die Lösung wochenlang

ohne merkliche Veränderung aufbewahrt werden kann. Durch die Gegenwart einer starken Säure, also durch Wasserstoffjonen, wird die Wasseraufnahme sehr beschleunigt. Metaphosphorsäure bildet sich auch, wenn man Phosphorsäureanhydrid an feuchter Luft zu einem Sirup zerfließen läßt: $P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$. Obwohl sie nur eine mittelstarke Säure ist, vermag sie infolge ihrer geringen Flüchtigkeit die Salze starker, aber leichter flüchtiger Säuren in der Glühhitze zu zersetzen, so verdrängt sie Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure beim Glühen aus ihren Salzen.

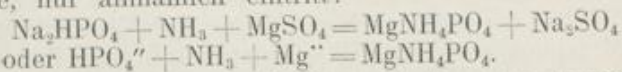
Reaktionen der Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure. Die Lösungen der Salze der drei Phosphorsäuren zeigen die Reaktionen der Ionen PO_4''' , P_2O_7''' und PO_3' . Von den Salzen der Orthophosphorsäure sind die tertiären häufig die beständigsten, so daß sie sich als Niederschläge auch bei Umsetzungen aus primären und sekundären Phosphaten bilden. So geben sämtliche löslichen Orthophosphate mit Silbernitrat einen Niederschlag von gelbem Silberphosphat, der sich sowohl in Ammoniak, wie in verdünnter Salpetersäure leicht löst:



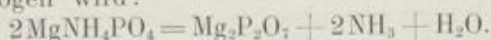
Das sekundäre Natriumphosphat reagiert neutral (gegen Lakmus sehr schwach alkalisch), Silbernitrat ist ebenfalls neutral, da aber bei der Reaktion freie Salpetersäure entsteht, so ist die Lösung nach der Reaktion sauer. Die Entstehung von Wasserstoffjonen ist aus der Ionengleichung leicht erkennbar:



In der Lösung eines Orthophosphats ruft Magnesiumsulfat bei Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumchlorid einen weißen, kristallinen Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat hervor, der in starker Verdünnung, wie alle sich kristallinisch abscheidenden Niederschläge, nur allmählich eintritt:

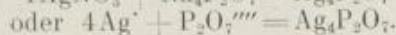


Dieses Salz dient auch zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure, indem es durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat übergeführt wird, das gewogen wird:

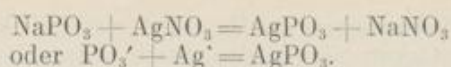


Gibt man zu einer mit Salpetersäure stark angesäuerten Lösung eines Phosphats Ammoniummolybdatlösung, so entsteht allmählich, schneller bei mäßigem Erwärmen, ein kristallinischer gelber Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat, $(NH_4)_3PO_4 \cdot (MoO_3)_{12} \cdot 6H_2O$, der sich in Ammoniak leicht löst. Die Bildung dieses Niederschlages dient zum Nachweis der Phosphorsäure in solchen Salzen, die nur in Säuren löslich sind.

Die Lösungen der Pyrophosphate geben mit Silbernitrat einen weißen, in Salpetersäure und in Ammoniak löslichen Niederschlag von Silberpyrophosphat:



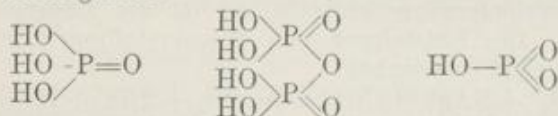
Auch die Metaphosphate geben mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag, der aus Silbermetaphosphat besteht:



Während demnach die Orthophosphorsäure durch die Farbe ihres Silbersalzes von der Pyro- und Metaphosphorsäure verschieden ist, sind diese beiden durch Fällungsreaktionen nicht zu unterscheiden. Sie zeigen aber ein verschiedenes Verhalten gegen Eiweißlösungen. Metaphosphorsäure koaguliert Eiweiß und wird daher zu dessen Nachweis benutzt, Pyro- und Orthophosphorsäure koagulieren Eiweiß nicht. Auch in ihren Salzen kann man die Metaphosphorsäure durch diese Eigenschaft von den Ortho- und Pyrophosphaten unterscheiden; zwar lassen die Metaphosphate Eiweißlösung unverändert, aber auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure tritt sofort Koagulation ein.

Die Verschiedenheit der Reaktionen der Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure läßt sich auch verwenden, um zu erkennen, ob ein Salz der Orthophosphorsäure der primären, sekundären oder tertiären Reihe angehört. Die tertiären Salze bleiben beim Erhitzen unverändert, die sekundären gehen hierbei in Pyrophosphate, die primären in Metaphosphate über und zeigen daher nach dem Glühen deren Reaktionen.

Die Verschiedenheit der Reaktionen der Ortho-, Pyro- und Metaformeln wiedergeben:



Orthophosphorsäure. Pyrophosphorsäure. Metaphosphorsäure.

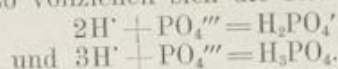
Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Wasser (S. 192) sollte man einen Ersatz der fünf Chloratome durch fünf Hydroxyle erwarten: $\text{PCl}_5 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{P}(\text{OH})_5 + 5\text{HCl}$. Diese Säure existiert aber nicht, an ihrer Stelle entsteht die um eine Molekel Wasser ärmere Verbindung H_3PO_4 , die mithin schon als eine Anhydridbildung aufzufassen ist. Die Metaphosphorsäure, HPO_3 , entspricht in ihrer Zusammensetzung der Salpetersäure, HNO_3 , beide lassen sich von den nicht bekannten Verbindungen $\text{P}(\text{OH})_5$ und $\text{N}(\text{OH})_5$ durch Wasserabspaltung ableiten.

Acidum phosphoricum. Da die aus Knochenasche dargestellte Phosphorsäure (Acidum phosphoricum ex ossibus) nie frei von Calcium- und Magnesiumsulfat ist, so darf zum arzneilichen Gebrauch nur die durch Oxydation des Phosphors gewonnene Säure Verwendung finden. Die in Deutschland officinelle Phosphorsäure enthält 25% H_3PO_4 und stellt eine farblose Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,154 dar. (Der Gehalt der Phosphorsäure der verschiedenen Pharmakopöen ist sehr verschieden.)

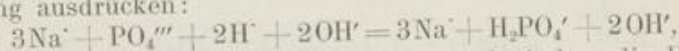
Die Prüfung erstreckt sich auf Arsen (mit BETTENDORFF'schem Reagens), Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Calciumsulfat, Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe und phosphorige Säure. Die Prüfung auf Calciumsulfat kann außer durch Ammoniumoxalat auch durch Vermischen der Phosphorsäure mit dem vierfachen Volumen Weingeist geschehen, wodurch das Calciumsulfat ausgefällt wird. Phosphorige Säure erkennt man an ihrer reduzierenden Eigenschaft. Silbernitrat gibt bei Gegenwart von phosphoriger Säure beim Erwärmen eine Dunkelfärbung durch ausgeschiedenes Silber (s. phosphorige Säure).

Hydrolytische Spaltung. Obwohl das tertiäre Natriumphosphat, Na_3PO_4 , seiner Formel nach ein neutrales Salz ist, reagiert seine Lösung

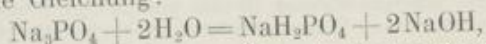
stark alkalisch, und auch das sekundäre Salz, Na_2HPO_4 , bläut noch rotes Lakmuspapier. Ebenso gibt es Salze, die nach ihrer Formel neutral erscheinen, deren Lösung aber saure Reaktion zeigt. Diese Erscheinung ist auf folgende Weise zu erklären. Unter starken Säuren und Basen verstehen wir solche, die in wässriger Lösung weitgehend in ihre Ionen dissoziiert sind, während schwache Säuren oder Basen zum größten Teil undissoziiert bleiben (S. 115). Die elektrolytische Dissoziation der Salze ist eine viel weitergehende, als die der Säuren und Basen, aus denen sie entstanden sind. Während also die Phosphorsäure, wie S. 196 erwähnt wurde, nur zum Teil in H-Jonen und H_2PO_4^- -Jonen dissoziiert, und die Ionen HPO_4^{2-} und PO_4^{3-} in der Lösung nur in äußerst geringer Menge vorhanden sind, dissoziiert das Natriumsalz, Na_3PO_4 , in 3Na^+ und PO_4^{3-} . Nun ist aber das Wasser selbst, wenn auch in sehr geringer Menge, in Wasserstoffjonen und Hydroxyljonen dissoziiert, und da die Konzentrationen des dissoziierten und des nicht dissoziierten Anteils einer Verbindung stets in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen (S. 151), so besteht in reinem Wasser das Gleichgewicht: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Man hat den Betrag dieser Dissoziation aus der elektrischen Leitfähigkeit bestimmen können, die ganz außerordentlich gering ist, so daß das Wasser praktisch als ein Nichtleiter gelten kann. Aus dem Betrage dieser Leitfähigkeit ergibt sich, daß ungefähr in 700000 Litern Wasser 1 g dissoziiert ist. Dieser geringe Betrag von Wasserstoff- und Hydroxyljonen reicht aber aus, um die Erscheinung der hydrolytischen Spaltung hervorzurufen. Wenn die Lösung der Phosphorsäure keine PO_4^- -Jonen enthält, so bedeutet das, daß PO_4^- -Jonen neben H-Jonen nicht bestehen können, sondern daß sie sich zu dem beständigen Ion H_2PO_4^- oder zu undissoziierter Phosphorsäure H_3PO_4 vereinigen. Wenn also H-Jonen und PO_4^- -Jonen zusammentreffen, so vollziehen sich die Reaktionen:



In dieser Weise wirken die aus dem Salz Na_3PO_4 stammenden schwachen Anionen PO_4^{3-} und die aus dem Wasser stammenden Wasserstoffjonen aufeinander ein. Der Vorgang läßt sich durch die Gleichung ausdrücken:



d. h. die Wasserstoffjonen des Wassers verschwinden, die Hydroxyljonen aber bleiben bestehen, und die Lösung muß daher alkalische Reaktion zeigen. Sieht man von der elektrolytischen Dissoziation ab, so lautet die Gleichung:

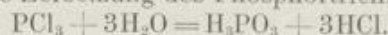


d. h., es entsteht Natronlauge. Die alkalische Reaktion geht aber weit über die Wirkung der in reinem Wasser enthaltenen OH-Jonen hinaus, denn in dem Maße, wie die Wasserstoffjonen des Wassers durch das Anion PO_4^{3-} gebunden werden, findet neue Dissoziation von Wassermolekeln statt, um das gestörte Gleichgewicht zwischen diesen und den H- und OH-Jonen wiederherzustellen. Dadurch werden der Lösung von neuem Wasserstoffjonen zugeführt, die mit den PO_4^- -Jonen dieselbe Reaktion eingehen, so daß schließlich ein beträchtlicher Überschuß von Hydroxyljonen, d. h. deutlich alkalische Reaktion, entsteht. Auf dieselbe Weise erklärt sich die

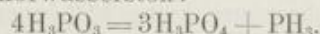
saure Reaktion der Salze aus starken Säuren und schwachen Basen, hier werden die Hydroxyljone des Wassers durch das schwache Kation gebunden, die Lösung enthält infolgedessen einen Überschuß von Wasserstoffjone und reagiert sauer. Es findet sich demnach allgemein alkalische Reaktion bei Salzen aus starken Basen und schwachen Säuren, saure Reaktion bei Salzen aus starken Säuren und schwachen Basen. Die Dissoziation des Wassers in H- und OH-Jone nimmt beim Erwärmen zu, infolgedessen wird seine hydrolytische Wirksamkeit durch Erhöhung der Temperatur vermehrt. Ebenso muß die hydrolytische Spaltung, da sie eine Wirkung des Wassers ist, in starker Verdünnung größer sein, als in konzentrierter Lösung. Die durch Hydrolyse hervorgerufene alkalische oder saure Reaktion einer Salzlösung wächst daher mit der Verdünnung.

Phosphorige Säure, H_3PO_3 .

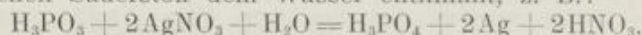
Bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft bildet sich hauptsächlich phosphorige Säure. Zu ihrer Reindarstellung benutzt man besser die Zersetzung des Phosphortrichlorids durch Wasser:



Sie bildet eine farblose, kristallisierte Masse, die bei 71° schmilzt, sehr hygroskopisch ist und sich in Wasser mit großer Leichtigkeit zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit löst. Sie gehört zu den mittelstarken Säuren. Beim Erhitzen zerfällt die wasserfreie Säure in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff:



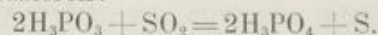
Hier oxydieren sich also drei Molekeln auf Kosten einer vierten, die reduziert wird. Die starke Neigung, durch Aufnahme von Sauerstoff in Phosphorsäure überzugehen, macht die phosphorige Säure zu einem energischen Reduktionsmittel. So fällt sie die Edelmetalle aus ihren Salzlösungen beim Erwärmen aus, wobei sie den zu ihrer Oxydation erforderlichen Sauerstoff dem Wasser entnimmt, z. B.:



Eine Lösung von Quecksilberchlorid (Sublimat) trübt sich beim Erwärmen mit phosphoriger Säure durch Ausscheidung von Quecksilberchlorür (Kalomel):



In einer Lösung der schwefeligen Säure vermag sie das Schwefeldioxyd zu Schwefel zu reduzieren:



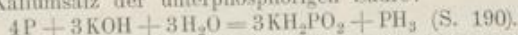
Trotz ihrer drei Wasserstoffatome ist die phosphorige Säure eine zweibasische Säure, d. h. es sind nur zwei Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar. Diese Erscheinung sucht man aus der Konstitution der Säure zu erklären. Ihre Bildung aus Phosphortrichlorid ließe erwarten, daß ihr die Konstitution $P(OH)_3$ zukäme, wonach sie sich vom dreiwertigen Phosphor ableitete. Da sie aber nur zwei Säure-

wasserstoffatome aufweist, so gibt man ihr die Formel $O = \underset{\text{H}}{\overset{\text{OH}}{\text{P}}}-\text{OH}$ aus der hervorgeht, weshalb das eine Wasserstoffatom andere Eigenschaften besitzt als die beiden andern, die allein jonisierbar sind.

Auch von der phosphorigen Säure kennt man ein wasserärmeres Hydrat, HPO_2 , metaphosphorige Säure, die aber nicht durch Erhitzen der phosphorigen Säure erhalten werden kann, sondern bei der langsamen Verbrennung des Phosphorwasserstoffs entsteht: $PH_3 + O_2 = HPO_2 + H_2$. Beim Auflösen in Wasser geht sie sofort in phosphorige Säure über.

Unterphosphorige Säure, H_3PO_2 .

Erwärmt man Phosphor mit Kalilauge, so entweicht Phosphorwasserstoff und es entsteht das Kaliumsalz der unterphosphorigen Säure:



Verwendet man an Stelle von Kalilauge Barytwasser, so erhält man das Bariumsalz, $Ba(H_2PO_2)_2$, aus dem man die freie Säure durch Schwefelsäure leicht abscheiden kann. Aus der nach dem Eindampfen des Filtrats verbleibenden konzentrierten Lösung kristallisiert die Säure in großen farblosen Blättern. Sie schmilzt bei $26,5^\circ$, ist sehr leicht löslich, übt starke Reduktionswirkungen aus, indem sie in phosphorige Säure und Phosphorsäure übergeht, und zerfällt beim Erhitzen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff: $2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3$.

Ihre Salze, die sämtlich in Wasser löslich sind, heißen Hypophosphite. Sie ist eine einbasische Säure, also nur ein Wasserstoffatom kann durch Metalle ersetzt werden. Es ist daher wahrscheinlich, daß nur ein Wasserstoffatom an Sauerstoff ge-

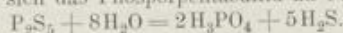
bunden ist, so daß der Säure die Konstitution zukommt: $O = P \begin{matrix} \diagup H \\ - OH \\ \diagdown H \end{matrix}$. Das Calciumhypophosphit, $Ca(H_2PO_2)_2$, findet als Medikament Verwendung (s. dort).

Unterphosphorsäure, H_2PO_3 .

Bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft entsteht neben phosphoriger Säure und Phosphorsäure noch eine dritte Säure der Zusammensetzung H_2PO_3 , Unterphosphorsäure. Man stellt sie dar, indem man Phosphorstangen in beiderseits offenen Glasröhren, die zu mehreren in einen Glastrichter eingesetzt werden, sich freiwillig an der Luft oxydieren läßt und die abtropfende saure Flüssigkeit sammelt. Von den andern Säuren trennt man sie durch die Schwerlöslichkeit ihres sauren Natriumsalzes, $NaHPO_3 \cdot 3H_2O$, das sich ausscheidet, wenn man die Flüssigkeit mit einer gesättigten Lösung von Natriumazetat versetzt. Das Natriumazetat wird durch Umsetzung mit Bleiazetat in das Bleisalz übergeführt und aus diesem durch Schwefelwasserstoff die freie Säure abgeschieden. Beim Eindampfen der Lösung unter vermindertem Druck erstarrt die Säure. Sie ist sehr zerfließlich und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Phosphorsäure und phosphorige Säure: $2H_2PO_3 + H_2O = H_3PO_4 + H_3PO_2$. Sie ist eine schwache zweibasische Säure.

Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.

Phosphor und Schwefel verbinden sich in mehreren Verhältnissen. Man kennt die Sulfide P_4S_3 , P_4S_7 und P_2S_5 . Ein dem Phosphortrioxyd entsprechendes Trisulfid P_2S_3 existiert nicht, die früher unter diesem Namen beschriebene Substanz hat sich als ein Gemisch mehrerer Sulfide erwiesen. Die Sulfide bilden sich sämtlich beim Zusammenschmelzen von Schwefel mit rotem Phosphor in dem entsprechenden Verhältnis in einer Kohlendioxydatmosphäre. Ist die Reaktion an einer Stelle eingeleitet, so pflanzt sie sich von selbst durch die ganze Masse fort. Mit weißem Phosphor erfolgt die Reaktion explosionsartig. Alle Phosphorsulfide sind gelb und kristallinisch, an der Luft entzündet verbrennen sie zu Phosphorpentoxyd und Schwefeldioxyd. Die wichtigste Verbindung ist das Phosphorpentasulfid, P_2S_5 , das sich auch beim Erwärmen einer Lösung von Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff bildet. Diese Reaktion wird durch einen geringen Zusatz von Jod katalytisch sehr beschleunigt. Das Pentasulfid schmilzt bei $274-276^\circ$ und siedet bei 530° . Die Dichte seines Dampfes entspricht der Formel P_2S_5 , die Molekulargewichtsbestimmung in Schwefelkohlenstofflösung nach der Siedepunktserhöhungsmethode zeigt hingegen, daß die Molekel der gelösten Verbindung doppelt so groß ist, also der Formel P_4S_{10} entspricht. Mit Wasser setzt sich das Phosphorpentasulfid zu Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff um:



Mit Phosphorpentachlorid reagiert es unter Bildung von Phosphorsulfochlorid: $P_2S_5 + 3PCl_5 = 5PSCl_3$, das auch durch direkte Vereinigung von Phosphortrichlorid mit Schwefel entsteht und eine farblose, stechend riechende, bei 125° siedende Flüssigkeit darstellt.

Arsen, As.

Atomgewicht 75,0.

Das Arsen gehört zu den verbreitetsten Elementen, tritt aber nie in größeren Mengen auf. Es findet sich sowohl gediegen in konzen-