Natriumborat findet sich als Mineral in Tibet und in Californien unter dem Namen Tinkal oder Borax. Um reine Borsäure darzustellen, zersetzt man eine heisse Lösung von Natriumborat mit Salzsäure oder Schwefelsäure, beim Erkalten scheidet sich Borsäure krystallisirt aus, in Form von farblosen Blättchen, welche sich fettig anfühlen und wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind; Borsäure löst sich in Weingeist, und diese Lösung brennt mit schön grüner Flamme; dieselbe Färbung ertheilt die Säure der Löthrohrflamme. Beim Erhitzen verliert die Borsäure Wasser und schmilzt bei Rothgluth zu einer glasigen Masse von Bortrioxid oder Borsäureanhydrid, B_2O_3. Die Borsäure kann durch die grüne Flammenfärbung erkannt werden und daran, dass ihre Lösung gelbes Curcumapapier bräunt und Lackmuspapier schwach röthet. Die Alkalien haben ebenfalls die Eigenschaft, Curcumapapier zu bräunen; Säuren stellen die gelbe Farbe des von Alkalien veränderten wieder her, während das von Borsäure gefärbte unverändert bleibt.

Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, es ist schwierig, allen Wasserstoff durch Metalle zu ersetzen, und die meisten Salze müssen als Verbindungen von Borsäure mit Boraten betrachtet werden.

Bor verbindet sich mit Chlor zu Bortrichlorid, BCl_3, und mit Fluor zu Bortrifluorid, BFl_3; man stellt diese Verbindungen auf dieselbe Weise dar, wie die entsprechenden Siliciumverbindungen, mit welchen sie grosse Aehnlichkeit zeigen, trotz der etwas verschiedenen chemischen Constitution. Das Bortrifluorid ist ein Gas, welches sich mit Wasser in Borsäure und Borfluorwasserstoff, $HBFl_4$, umsetzt.

Phosphor.

Atomgewicht 31 = P. — Dichte des Dampfes 62.

Der Phosphor kommt in der Natur nicht im freien Zustande, sondern hauptsächlich als Calciumphosphat (phosphorsaurer Kalk) vor; im Mineralreich im Apatit und Phosphorit, in den Pflanzen vorzugsweise in den Samen; im Thierreiche

bildet diese Verbindung den Hauptbestandtheil des Knochengerüstes. Kleine Mengen von Calciumphosphat finden sich in den ältesten krystallinischen Gesteinen, durch deren Verwitterung fruchtbarer Boden gebildet wird, aus welchem die Pflanzen es aufnehmen, und von den Pflanzen gelangt es in das Thierreich; Phosphor ist ferner ein nothwendiger Bestandtheil des Gehirns und Rückenmarks. Der Phosphor wurde 1669 zufällig von Brandt in Hamburg entdeckt, der ihn aus Urin darstellte, welcher immer Phosphate enthält; aber erst 1769 zeigte Scheele, dass dieses Element in den Knochen enthalten ist, und untersuchte die Eigenschaften desselben genauer.

Zur Darstellung des Phosphors werden 3 Theile Knochenasche mit 2 Theilen Schwefelsäure und 15 bis 20 Theilen Wasser gemischt; es bildet sich unlösliches Calciumsulfat (Gyps) und eine Lösung von Calciumhydrophosphat (saurer phosphorsaurer Kalk), welche klar abgegossen wird. Man verdampft dieselbe zur Syrupsdicke, mengt sie innig mit Holzkohlenpulver, trocknet und erhitzt die trockne Masse in Thonretorten, deren Hals in Wasser taucht; die Hälfte des Phosphors wird frei, verflüchtigt sich und sammelt sich unter dem Wasser an; dabei entweicht Kohlenoxid und in der Retorte bleibt Calciumpyrophosphat zurück. Der so erhaltene rohe Phosphor wird gereinigt, indem man ihn unter Wasser schmilzt, die geschmolzene Masse durch Leder presst, um Kohletheilchen u. s. w. zurückzuhalten, und in Stangen gegossen in den Handel gebracht. Seine Hauptverwendung findet derselbe in der Anfertigung der Zündhölzer.

Phosphor ist ein schwachgelblicher, halbdurchsichtiger, fester Körper, bei gewöhnlicher Temperatur weich wie Wachs, in der Kälte spröde. Das specifische Gewicht ist 1,83; er schmilzt bei 44° zu einer farblosen Flüssigkeit, kocht bei 290° und bildet einen farblosen Dampf. An der Luft giebt er weisse Dämpfe aus, die einen eigenen knoblauchartigen Geruch haben und im Dunkeln leuchten (φῶς, Licht, φέρω, ich trage); der Phosphor oxidirt sich dabei zu phosphoriger Säure. An der Luft entzündet er sich, wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, und verbrennt mit glänzend weisser Flamme zu Phosphorpentoxid, P_2O_5, diese Entzündung wird durch gelinde Reibung und selbst durch die Wärme der Hand herbeigeführt, weshalb man sehr vorsichtig damit umgehen muss und ihn am besten immer unter Wasser in Stücke schneidet. Wegen seiner leichten Oxidirbarkeit muss er unter Wasser aufbewahrt werden, in welchem er

[illegible] Phosphor [illegible] Phosphorsäure [illegible]
Licht.

unlöslich ist; in Oelen löst er sich, besonders reichlich aber in Schwefelkohlenstoff, und krystallisirt beim Verdampfen dieser Lösung in diamantglänzenden Krystallen des regelmässigen Systems.

Erhitzt man den gelben Phosphor mehrere Stunden auf 240° in einer Atmosphäre, welche nicht chemisch darauf einwirkt (wie Kohlensäure oder Wasserstoff), so erleidet er eine merkwürdige Veränderung; er verwandelt sich in eine dunkelrothe, undurchsichtige Masse, welche genau so viel wiegt, als der angewandte gelbe Phosphor. Man nennt diese allotropische Modification rothen oder amorphen Phosphor. Der rothe Phosphor ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, oxidirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft und entzündet sich erst bei 260°, bei welcher Temperatur er sich in gewöhnlichen Phosphor verwandelt. Das specifische Gewicht der amorphen Form ist 2,14.

Erhitzt man ein Stückchen gewöhnlichen Phosphor in einer trocknen Glasröhre mit einer Spur Jod, so verbinden sich dieselben, das Phosphorjodid verflüchtigt sich und der überschüssige Phosphor wird dabei in die rothe Modification übergeführt.

Schmilzt man den amorphen Phosphor mit Blei in eine Glasröhre ein, und erhitzt dieselbe stark, so löst sich der Phosphor im geschmolzenen Blei auf und scheidet sich beim Erkalten wieder in dunkel metallglänzenden Krystallen aus, die das specifische Gewicht 2,34 haben.

Phosphor bildet zwei Oxide, das Phosphortrioxid, P_2O_3, und das Phosphorpentoxid, P_2O_5.

Phosphortrioxid, P_2O_3, und Phosphorige Säure, H_3PO_3.

Wenn Phosphor bei beschränktem Luftzutritt erhitzt wird, so verbrennt er mit fahler Flamme zu Phosphortrioxid, einem weissen amorphen Pulver, welches sich an der Luft entzündet und sich mit Heftigkeit mit Wasser zu phosphoriger Säure oder Hydrophosphit, H_3PO_3, vereinigt. Diese Säure bildet sich ebenfalls, wenn Phosphor sich an feuchter Luft langsam oxidirt, und wenn Phosphortrichlorid mit Wasser zusammengebracht wird:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Wird diese Lösung verdampft, so entweicht Salzsäure und beim Erkalten scheidet sich die phosphorige Säure in Krystallen aus; dieselbe ist zweibasisch, d. h. von den drei Wasserstoffatomen lassen sich nur zwei durch Metalle ersetzen und wie alle zwei basischen Säuren bildet dieselbe zwei Reihen von Salzen.

Phosphorpentoxid oder Phosphorsäureanhydrid: P_2O_5.

Dieses Oxid, welches immer entsteht, wenn Phosphor in überschüssigem Sauerstoff verbrennt, ist ein weisses, leichtes, amorphes Pulver, welches beim Erhitzen sich, ohne zu schmelzen, verflüchtigt und in einer Probirröhre sublimirt werden kann. Um dasselbe darzustellen, verbrennt man Phosphorstückchen in einer kleinen Metallschale, die in die Mitte eines grossen trocknen Glasballons aufgehängt ist, und bläst mittelst eines Blasebalges Luft ein; das weisse Pulver fällt zu Boden und lässt sich, wenn die Operation beendigt ist, leicht herausschütteln. Phosphorpentoxid ist äusserst hygroskopisch, d. h. es zieht mit grosser Begierde den Wasserdampf der Luft an und zerfliesst zu Phosphorsäure, H_3PO_4, weshalb es als vortreffliches Trockenmittel für Gase häufig im Laboratorium Verwendung findet.

Dreibasische Phosphorsäure oder Trihydrophosphat: H_3PO_4.

Phosphorpentoxid löst sich in Wasser unter starker Erwärmung und mit zischendem Geräusch auf; kocht man diese Lösung, so enthält sie Phosphorsäure, welche beim Eindampfen zur Syrupsdicke und Erkalten in zerfliesslichen Krystallen erhalten wird:

$$P_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,H_3PO_4.$$

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn Phosphor mit Salpetersäure erhitzt wird; derselbe löst sich allmälig unter Entwickelung rother Dämpfe, aus den Oxiden des Stickstoffs bestehend, auf. Kocht man diese Lösung, so entweicht die überschüssige Salpetersäure und eine farblose Lösung von Phosphorsäure bleibt zurück. Das entsprechende Calciumsalz, $Ca_3\left\{\begin{matrix}PO_4\\PO_4\end{matrix}\right.$, welches in der Knochenasche und verschiedenen Mineralien vorkommt, bildet die Hauptquelle für alle Phosphorverbindungen. Behandelt man dasselbe mit Schwefelsäure, dampft die erhaltene Lösung

Metaphosphor. und Th. O gekocht 1.W.1

PH_3O_3

ein und wiederholt diese Operation verschiedene Male, so scheidet sich nach und nach alles Calcium in Form von Gyps aus und man erhält eine Lösung von Phosphorsäure; setzt man zu dieser Lösung Natriumcarbonat, so entweicht Kohlendioxid und die Flüssigkeit enthält, sobald sie Lackmuspapier nicht mehr röthet, das Salz $\left.\begin{matrix}H\\Na\\Na\end{matrix}\right\}PO_4$, welches beim Eindampfen in grossen, wasserhellen Prismen krystallisirt; die Krystalle enthalten 12 Molecüle Krystallwasser, $\left.\begin{matrix}H\\Na\\Na\end{matrix}\right\}PO_4 + 12H_2O$. Dieses Hydro-Dinatriumphosphat ist das unter dem Namen phosphorsaures Natron im Handel vorkommende Salz. Setzt man zu einer Lösung desselben Aetznatron, so erhält man beim Verdampfen kleine Nadeln von normalem Natriumphosphat, $Na_3PO_4 + 12H_2O$. Mischt man eine Lösung des gewöhnlichen Phosphats mit einer Lösung von Phosphorsäure, so bildet sich Dihydro-Natriumphosphat, $\left.\begin{matrix}H\\H\\Na\end{matrix}\right\}PO_4$ (saures phosphorsaures Natron oder Natriumsuperphosphat). Man kann also in der dreibasischen Phosphorsäure ein Atom Wasserstoff nach dem anderen durch Natrium ersetzen und erhält so die folgende Reihe von Phosphaten:

Trihydro-Phosphat	H_3PO_4
Dihydro-Natriumphosphat .	H_2NaPO_4
Hydro-Dinatriumphosphat .	HNa_2PO_4
Trinatriumphosphat	Na_3PO_4.

Man kann aber auch die drei Wasserstoffatome durch verschiedene Metalle ersetzen; das sogenannte Phosphorsalz, welches bei Löthrohrversuchen häufig gebraucht wird, ist z. B. $\left.\begin{matrix}H\\NH_4\\Na\end{matrix}\right\}PO_4$. Die dreibasische Phosphorsäure und deren Salze können leicht dadurch erkannt werden, dass ihre Lösungen mit einer Lösung von Silbernitrat zusammengebracht einen gelben Niederschlag von Trisilberphosphat, Ag_3PO_4, geben; mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiumsulfat erzeugen dieselben einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Ammonium- und Magnesiumphosphat, $NH_4, MgPO_4 + 6H_2O$. Die kleinste Menge eines Phosphates kann leicht aufgefunden werden, wenn man die Lösung mit Salpetersäure und Ammonium-

molybdat erwärmt, wobei sich ein gelber Niederschlag von Phosphormolybdänsäure bildet.

Pyrophosphorsäure oder Hydropyrophosphat: $H_4P_2O_7$.

Wird die dreibasische Phosphorsäure längere Zeit auf 210° erhitzt, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in eine krystallinische Masse von Pyrophosphorsäure:

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O.$$

Natriumpyrophosphat wird auf dieselbe Weise durch Glühen des gewöhnlichen Natriumphosphats erhalten:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Die Pyrophosphorsäure verwandelt sich in wässeriger Lösung nach kurzer Zeit wieder in dreibasische Phosphorsäure; die Salze dagegen sind beständiger und können leicht umkrystallisirt werden. Die Pyrophosphate geben mit Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag von Silberpyrophosphat, $Ag_4P_2O_7$. Die Pyrophosphorsäure ist vierbasisch, die vier Wasserstoffatome lassen sich ganz oder theilweise durch verschiedene Metalle ersetzen, das sogenannte saure Natriumpyrophosphat z. B. ist $Na_2H_2P_2O_7$.

Metaphosphorsäure oder Hydrometaphosphat: HPO_3.

Verdampft man eine Lösung von Phosphorsäure und glüht den Rückstand, so bleibt eine glasartige Masse von Metaphosphorsäure zurück; dieselbe löst sich leicht in Wasser, verwandelt sich aber in dieser Lösung bald wieder in dreibasische Phosphorsäure. Die Metaphosphate dagegen sind beständig in wässeriger Lösung. Natriummetaphosphat wird erhalten, wenn man Phosphorsalz zum Glühen erhitzt:

$$HNH_4NaPO_4 = NaPO_3 + H_2O + NH_3.$$

Die Lösungen der Metaphosphate geben mit Calcium und Silbersalzen weisse, gallertartige Niederschläge, wodurch sie sich von den zwei vorhergehenden Classen von Phosphaten unterscheiden, welche pulverige Niederschläge erzeugen. Eine Lösung von Eiweiss wird von dreibasischer Phosphorsäure nicht verändert, von Metaphosphorsäure wird dieselbe coagulirt.

Die Phosphorsäure tritt also in drei verschiedenen Modificationen auf, oder vielmehr es existiren drei Phosphorsäuren, welche sich durch ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaf-

$Fe_2 + (Na_2 HO)_3 + (NH_4)_2 \cdot FH_3 + (FeNaH_2 l_2)$

$Fe_2 Cl + (OH_2)_2 \cdot FH_3 + FeOHl_2$

$FeHl_2$ ist [illegible]

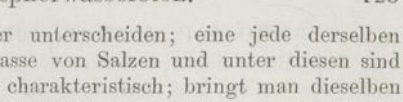
[illegible] FH_3

$Fe_2 H_2$ [illegible] $FeHl_2$

[illegible] FH_3 [illegible] bis 180° fest [illegible]

[illegible] der [illegible]

ten scharf von einander unterscheiden; eine jede derselben bildet eine besondere Classe von Salzen und unter diesen sind besonders die Silbersalze charakteristisch; bringt man dieselben in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich Silbersulfid und eine reine wässerige Lösung der Säure:



$$2\,Ag_3PO_4 + 3\,H_2S = 2\,H_3PO_4 + 3\,Ag_2S$$
$$Ag_4P_2O_7 + 2\,H_2S = H_4P_2O_7 + 2\,Ag_2S$$
$$2\,AgPO_3 + H_2S = 2\,HPO_3 + Ag_2S.$$

Unterphosphorige Säure oder Hydrohypophosphit: H_3PO_2.

Kocht man Kalkmilch oder eine concentrirte Lösung von Aetzbaryt mit Phosphor, so erhält man eine Lösung von Calcium- oder Baryumhypophosphit und Phosphorwasserstoff entweicht; setzt man zu dem Baryumsalz Schwefelsäure, so scheidet sich unlösliches Baryumsulfat aus, und die Lösung enthält freie unterphosphorige Säure, H_3PO_2, welche durch Abdampfen im Wasserbade concentrirt eine farblose, sehr saure syrupartige Flüssigkeit darstellt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff; von den drei Atomen Wasserstoff lässt sich nur eins durch Metalle ersetzen; sie ist also eine einbasische Säure.

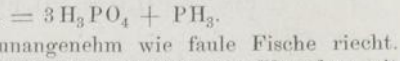
Verbindungen von Phosphor und Wasserstoff.

Wasserstoff bildet mit Phosphor drei Verbindungen: PH_3 ein Gas, P_2H_4 eine Flüssigkeit und P_4H_2 einen festen Körper.

Phosphorwasserstoff: PH_3.

Moleculargewicht 34. — Dichte 17.

Dieses Gas erhält man rein durch Erhitzen von phosphoriger und unterphosphoriger Säure:



$$4\,H_3PO_3 = 3\,H_3PO_4 + PH_3.$$

Farbloses Gas, das unangenehm wie faule Fische riecht. Gewöhnlich stellt man es dar durch Kochen von Phosphor mit Kalilauge, wobei Kaliumhypophosphit entsteht:

$$3KHO + P_4 + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3.$$

Jede Blase des so erhaltenen Gases entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt zu Phosphorsäure, welche in Gestalt regelmässiger Nebelringe aufsteigt. Diese Selbstentzündlichkeit besitzt das aus phosphoriger Säure dargestellte reine Gas nicht; dieselbe rührt von einer kleinen Menge der flüssigen Verbindung P_2H_4 her, welche man zu einer farblosen, selbstentzündlichen Flüssigkeit verdichten kann, wenn man das Gas durch eine von einer Kältemischung umgebene Röhre leitet.

Verbindungen von Phosphor und Chlor.

Phosphortrichlorid, PCl_3. Leitet man Chlor zu Phosphor, der in einer Retorte enthalten ist, so entzündet sich derselbe und verbrennt zu Trichlorid, einer farblosen Flüssigkeit, die das specifische Gewicht 1,45 hat und bei 73,8° siedet; dieselbe sinkt in Wasser unter und zersetzt sich nach und nach damit in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure.

Phosphorpentachlorid, PCl_5, entsteht, wenn Phosphor in einem Ueberschuss von Chlor verbrannt wird, oder wenn man Chlor in Phosphortrichlorid leitet; diese Verbindung ist ein gelblichweisser, krystallinischer Körper, der sich mit Wasserüberschuss zu Chlorwasserstoff und Phosphorsäure umsetzt; mit wenig Wasser aber entsteht Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, eine farblose, bei 110° siedende Flüssigkeit:

$$PCl_5 + H_2O = 2HCl + POCl_3.$$

Aehnliche Verbindungen von Phosphor und Brom sind ebenfalls bekannt; mit Schwefel vereinigt sich Phosphor in mehreren Verhältnissen; zwei derselben, Phosphortrisulfid, P_2S_3, und Phosphorpentasulfid, P_2S_5, haben eine den Oxiden des Phosphors entsprechende Zusammensetzung; dieselben werden durch Wasser zersetzt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff:

$$P_2S_5 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2S.$$

PH_3 kann sich NH_3 u. NH_4 für Phosph.
einfach gebunden sein.

Triamin der Phosphorsäure! Phosphortriamid

$$PCl_3 + (NH_2)_3 = \begin{matrix} (PCl)_3 \\ (NH_2)_2(PCl)_2 \end{matrix} + \begin{matrix} O_3 \\ \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} PO \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$$

und ähnlich in und Alkohol
bei Hitze gemischt

N_2PH bekannt, bei Einwirkung v. $P + NH_3$
Phosphorsäure-Diamid

$$PCl_3 + (OH)_3 = PH_2O_3 + (HCl)_2$$

PCl_3O ist PCl_3 J.

Ebenso in PCl_5 gleich einer Hydroxyl ist.
PCl_5 wenigstens zwei in PCl_3 u. Cl.

$$PCl_5 + OH_2 = PCl_3O + (HCl)$$

$$PCl_3O + (OH_2)_3 = PH_3O_4 + (HCl)_3$$

PCl_5 auch 4fach flüchtig, bildet
PCl_3 J.

Mit J verbindend. PJ_3 u. P_2J_4

1) als Schaalen Kalkstein (Und manch hy. fehlt a
S. Alzyfell.)

2) als [illegible]

3) als [illegible] Fe.

[illegible] mit Kalkstein in Alleingebiet [illegible]

als [illegible] in O mit [illegible]

Stamm:

Mikroll. [illegible] [illegible] [illegible] Dinkt

+ Mikrolle [illegible] Alg [illegible]