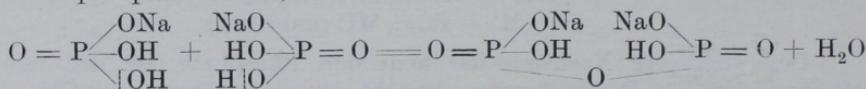


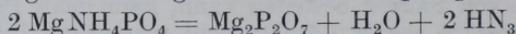
Pyrophosphorsäure ist in Wasser löslich; obgleich sie ein unvollständiges Anhydrid ist, zersetzt Wasser sie nur sehr langsam, und ihre Lösung kann in der Kälte Monate hindurch aufbewahrt werden. Warmes Wasser wandelt sie viel schneller um. Nach dieser Richtung unterscheidet sie sich wesentlich von der Pyroschwefelsäure, die von Wasser augenblicklich zersetzt wird (vgl. 244). In Gegenwart starker Säuren geht die Wasseranlagerung der $H_4P_2O_7$ außerordentlich schnell vor sich. Allgemein beobachtet man, daß das H^+ -Ion als positiver Katalysator bei der Einwirkung von Wasser auf unvollkommene Anhydride wirkt.

Pyrophosphorsäure ist eine vierbasische Säure. Man kennt nur ihre neutralen und ihre zweibasischen Salze. Jene erhält man durch Einwirkung von Wärme auf zweibasische Orthophosphate. Alle sind unlöslich mit Ausnahme derer der Alkalimetalle. Die zweibasischen Pyrophosphate, die man durch vorsichtiges Erhitzen der einbasischen Orthophosphate erhält, sind löslich.



Die löslichen Pyrophosphate sind dem Wasser gegenüber noch widerstandsfähiger als die Phosphorsäure selber. Andauerndes Kochen mit Säuren verwandelt sie in saure Orthophosphate. Basen zersetzen sie unter Bildung neutraler Orthophosphate. Das neutrale Silberpyrophosphat ist ein weißer Niederschlag, während das Orthophosphat gelb ist. Das neutrale Magnesiumpyrophosphat $Mg_2P_2O_7$ ist wichtig, denn in dieser Form wägt man die Phosphate.

Phosphate in neutraler Lösung werden direkt durch Magnesiamixtur ausgefällt. Das gebildete Magnesiumammoniumphosphat wird gegläht:

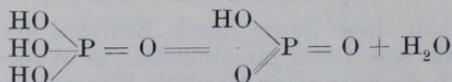


Phosphate in saurer Lösung werden als phosphormolybdänsaures Ammonium abgeschieden. Nach dem Waschen wird der Niederschlag in NH_4OH aufgelöst. So erhält man PO_4''' -Ionen, die man mit Magnesiamixtur fällt. Der Niederschlag wird darauf in Magnesiumpyrophosphat verwandelt. 100 Teile $Mg_2P_2O_7$ entsprechen 60,96 Teilen P_2O_5 .

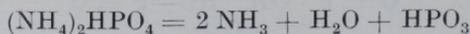
Metaphosphorsäure HPO_3 oder $H_n P_n O_{3n}$.

Molekulargewicht 79,39.

341. Erhitzt man Orthophosphorsäure zur Rotglut, so verliert ein Molekül Säure ein Molekül Wasser und verwandelt sich in Metaphosphorsäure:



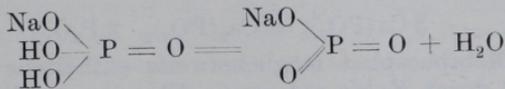
Die Metaphosphorsäure entsteht auch durch Einwirkung des Wassers auf Phosphorsäureanhydrid oder durch Erhitzen von phosphorsaurem Ammonium:



Sie ist ein fester, durchsichtiger, glasartiger Körper, daher der Name Acidum phosphoricum glaciale, den sie bisweilen trägt. In Wasser ist sie löslich und zerfließlich. Die kalt aufbewahrte Lösung bleibt einige Zeit unverändert. In der Wärme und in Gegenwart von Säuren nimmt die Metaphosphorsäure schnell Wasser auf und gibt erst Pyrophosphorsäure dann sehr viel langsamer Orthophosphorsäure.

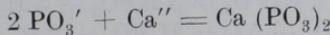
Metaphosphorsäurelösungen koagulieren Eiweiß, wodurch sich diese Säure von H_3PO_4 und $H_4P_2O_7$ unterscheidet, denen diese Eigenschaft abgeht.

Die Metaphosphate erhält man durch Erhitzen von einbasischen Orthophosphaten:



Mit Ausnahme der Alkalimetaphosphate sind alle Salze in Wasser unlöslich.

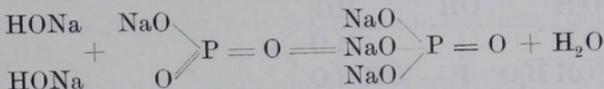
Metaphosphorsäure ist eine sehr starke Säure, viel stärker ionisiert als H_3PO_4 und $H_4P_2O_7$; daher gibt sie auch Niederschläge mit den Kalk- und Barytsalzen:



Die unlöslichen Metaphosphate werden nur schwierig von Säuren angegriffen. In Gegenwart von Wasserstoffionen verwandeln sie sich langsam in einbasische Phosphate.

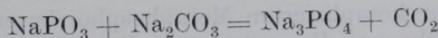
Da die Metaphosphorsäure absolut glühbeständig ist, verdrängt sie alle flüchtigen Säuren, auch Schwefelsäure inbegriffen.

Metaphosphate werden von Wasser nur äußerst schwierig angegriffen, einige widerstehen sogar vollständig seiner Einwirkung. Durch Basen kann man sie in Orthophosphate umwandeln.

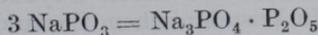


Diese Reaktion ist für alle unvollständigen Anhydride gültig. Jedes unvollkommene Anhydrid liefert bei der Behandlung mit einer Base wieder das Neutralsalz der Orthosäure.

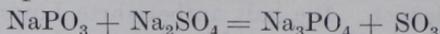
Manchmal genügt das Kochen mit einer gelösten Base nicht, man muß sie dann mit der Base schmelzen. Als solche kann man auch ein Karbonat benutzen, das die Verbindung eines Metalloxyds mit Kohlen säureanhydrid darstellt:



342. Ein unvollkommenes Anhydrid, daß zugleich Säure und Anhydrid ist, kann wie eine Verbindung der Orthosäure mit dem Anhydrid reagieren. So verhalten sich die Metaphosphate oft wie Verbindungen von neutralen Orthophosphaten und Phosphorsäureanhydrid.

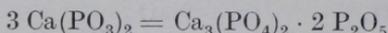


Sie besitzen die Eigenschaft, andere Anhydride freizumachen, unter Bildung der entsprechenden Salze:

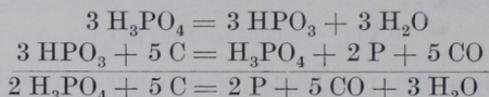


Diese Reaktion wird bei der Analyse auf trockenem Wege verwendet.

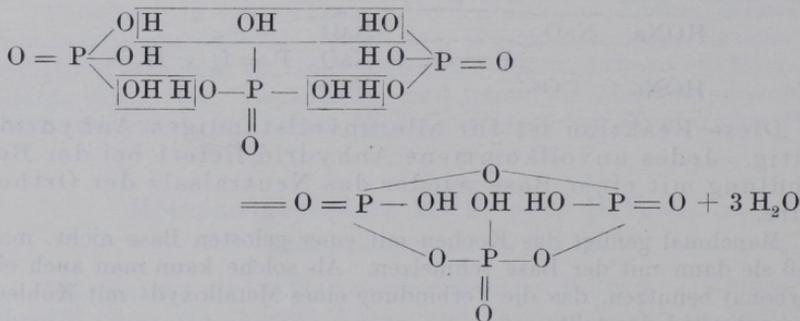
Die Darstellung des Phosphors (vgl. 320) beruht gleichfalls auf der Tatsache, daß die Metaphosphate dem neutralen Orthophosphat plus Phosphorsäureanhydrid entsprechen. Durch Einwirkung von H_2SO_4 auf $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ erhält man einbasisches Phosphat $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Beim Erhitzen zerfällt es in Metaphosphat, das Orthophosphat plus Phosphorsäureanhydrid darstellt:



Das im Metaphosphat möglicherweise enthaltene Phosphorsäureanhydrid wird durch Kohle reduziert. Ebenso geht die Reduktion der Phosphorsäure vor sich. Die erhitzte Säure gibt erst Metaphosphorsäure ab, die zu Phosphor reduziert wird und Orthophosphorsäure bildet. Der Vorteil des Verfahrens liegt in der Tatsache, daß die wieder gebildete H_3PO_4 in den Kreislauf der Reaktionen zurückkehrt:



343. Metaphosphorsäure ist in mehreren Formen bekannt. Ein Molekül H_3PO_4 kann ein Molekül Wasser verlieren, aber dieser Austritt kann auch mehrere Moleküle gleichzeitig umfassen, indem n Moleküle Säure n Moleküle Wasser verlieren. Beispielsweise kann man durch Abscheidung von drei Molekülen Wasser aus drei Molekülen H_3PO_4 erhalten:



Mehrere dieser komplizierten Metaphosphorsäuren sind wenigstens in ihren Salzen bekannt. Ihre allgemeine Formel ist $\text{H}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$. n kann einen Wert bis 6 erreichen.

Unterphosphorsäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$.

344. Dieser Körper entsteht durch Oxydation von Phosphor an feuchter Luft. Er ist in kristallinischem Zustand erhalten worden und