

## Sauerstoffverbindungen des Phosphors.

331. Man kennt drei Oxyde des Phosphors  $P_4O$ ,  $P_4O_6$  und  $P_2O_5$ , von denen nur das letzte ein Anhydrid ist. Die Verbindungen, die zugleich Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, sind zahlreich. Das Hydroxyd  $P(OH)_5$ , das den Pentahalogenen entspricht, ist noch nicht frei dargestellt. Der durch teilweise Wasserabspaltung entstehende erste Abkömmling  $(HO)_3P = O$  ist die Orthophosphorsäure, die zwei unvollkommene Anhydride liefert,  $H_4P_2O_7$  die Pyrophosphorsäure und  $PHO_3$ , die Metaphosphorsäure. Diese ist das Analogon der Salpetersäure.

Dem Phosphortrichlorid entspricht die phosphorige Säure  $H_3PO_3$ , von der mehrere unvollkommene Anhydride dargestellt sind; das Anhydrid hingegen ist unbekannt. Das Oxyd  $P_4O_6$ , das seiner Formel nach Phosphorigsäureanhydrid sein sollte, besitzt nicht dessen Funktion.

Es existiert ein unvollkommenes gemischtes Anhydrid der phosphorigen und Phosphorsäure, die Unterphosphorsäure  $H_4P_2O_6$ .

Noch weniger reich an Sauerstoff sind die unterphosphorige Säure  $H_3PO_2$  und das Hydroxyd des Phosphorwasserstoffs  $(P_4H - OH)_n$ , ein Hydroxylabkömmling des festen Phosphorwasserstoffes.

Phosphorsuboxyd  $P_4O$  entsteht durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Phosphor. Es ist ein gelber, fester, in Wasser unlöslicher Körper, der sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert.

Hydroxyd des Phosphorwasserstoffs  $P_4HOH$ . Sein Kaliumderivat entsteht durch Einwirkung von  $KOH$  auf festen Phosphorwasserstoff  $P_4H_2 + KOH = P_4HOK + H_2$ . Mit Säuren zersetzt es sich unter Bildung von  $P_4HOH$ , einer festen gelben Verbindung.

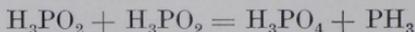
### Unterphosphorige Säure $H_3PO_2$ .

332. Ihre Salze entstehen durch die Einwirkung von Basen auf Phosphor neben Phosphorwasserstoff (vgl. 324).

Zur Darstellung der Säure zersetzt man ihr Bariumsalz mit Schwefelsäure.

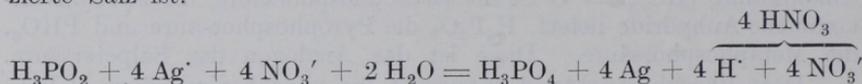
Die unterphosphorige Säure ist ein fester, in Wasser sehr löslicher Körper. Sie verhält sich wie eine einbasische Säure, ihre Konstitutions-

formel ist  $O = P \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ . Nur der Hydroxylwasserstoff ist basisch. Sie reduziert sehr energisch, indem sie bestrebt ist, durch Aufnahme zweier Sauerstoffatome in  $H_3PO_4$  überzugehen. Sie kann sich sogar selbst reduzieren, wobei ein Molekül dem andern Sauerstoff entzieht, das dann in  $PH_3$  übergeht:



Diese Reaktion geht unter dem Einfluß der Wärme vor sich. Ebenso zersetzen sich die Salze der unterphosphorigen Säure. Die unterphosphorige Säure reduziert die Gold-, Silber- und Quecksilberionen zu Metall.

**333.** Die Reduktion eines Metallions durch einen sauerstoffgerigen Körper geht nur mit Hilfe von Wasser vor sich. Dieses gibt seinen Sauerstoff an den reduzierenden Körper ab, der Wasserstoff des Wassers bindet die positiven Elektronen des reduzierten Metallions und geht dabei selbst in das Ion über. Die Reduktion führt also, zum wenigsten im potentiellen Zustande, zur Bildung der Säure, deren Derivat das reduzierte Salz ist.



Unterphosphorige Säure unterscheidet sich von der phosphorigen Säure durch die Löslichkeit ihres Bariumsalzes.

Die unterphosphorigsauren Salze werden zum Teil in der Medizin verwendet.

### Phosphortrioxyd $P_4O_6$ .

**334.** Der Körper entsteht durch langsame Verbrennung des Phosphors an trockener Luft. Er ist weiß, kristallinisch, leicht sublimierbar, nach der Dampfdichte von der Formel  $P_4O_6$ . Bei  $21^\circ$  schmilzt er; Wasser zersetzt ihn unter Bildung von Phosphorsäure, Phosphorwasserstoff und  $P_4O$ . Er ist also nicht das Anhydrid der phosphorigen Säure.

### Phosphorige Säure $H_3PO_3$ .

**335.** Phosphorige Säure entsteht durch Einwirkung des Wassers auf Phosphortrichlorid (vgl. 328). Sie ist ein fester, kristallinischer, in Wasser sehr löslicher Körper. Wie  $H_3PO_2$  kann sie sich selbst reduzieren, wobei ein Molekül seinen Sauerstoff an drei andere abgibt und zu Phosphorwasserstoff wird:



Nach ihrer Entstehung sollte die phosphorige Säure die Formel  $P \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$  haben. Im Molekül geht aber eine Verschiebung der Atome