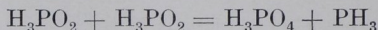
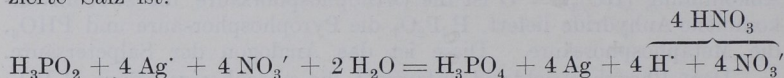


formel ist $O = P \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$. Nur der Hydroxylwasserstoff ist basisch. Sie reduziert sehr energisch, indem sie bestrebt ist, durch Aufnahme zweier Sauerstoffatome in H_3PO_4 überzugehen. Sie kann sich sogar selbst reduzieren, wobei ein Molekül dem andern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

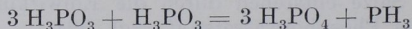
Die unterphosphorigsauren Salze werden zum Teil in der Medizin verwendet.

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° 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:



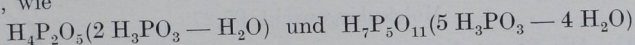
Nach ihrer Entstehung sollte die phosphorige Säure die Formel $P \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ haben. Im Molekül geht aber eine Verschiebung der Atome

vor sich, und die phosphorige Säure verhält sich wie eine zweibasische Säure der Konstitution $O = P \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ OH \\ \diagup \\ OH \end{matrix}$.

Allerdings kennt man einige Abkömmlinge der Trihydroxyphosphorigen Säure.

Sie besitzt starke reduzierende Eigenschaften und geht durch Oxydation in Phosphorsäure über. Phosphorigsaures Barium ist in Wasser unlöslich.

Es gibt mehrere unvollkommene Anhydride der phosphorigen Säure, wie



Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 oder P_4O_{10} .

Molekulargewicht 140,9 oder 241,8.

336. Dieser Körper ist das wichtigste Oxyd des Phosphors. Man stellt ihn durch schnelle Verbrennung dieses Elementes dar. Zur Reindarstellung muß man in trockener Luft arbeiten. Fig. 50 zeigt den dazu dienenden Apparat. Der Phosphor wird in dem Schälchen *d* verbrannt, das Phosphorsäureanhydrid setzt sich an den Rändern des Gefäßes *a* ab und fällt dann in *g* hinein. Ein Stöpsel *c* dient dazu, den Luftzutritt zu regeln. Wird das Phosphorsäureanhydrid vollständig gegen Feuchtigkeit geschützt, so bildet es eine weiße, flockige, außerordentlich leichte Masse, die bei Rotglut schmilzt und bei Weißglut sublimiert.

Es kommt in drei Modifikationen vor, von denen zwei amorph sind. Eine davon entsteht durch die Verbrennung des Phosphors, die andere ist glasig und wird durch Schmelzen erhalten. Die kristallinische Form gewinnt man durch die Sublimation des Phosphorsäureanhydrids. Die Dampfdichte dieses Anhydrids entspricht der Formel $P_4O_{10}(2 \times P_2O_5)$. Es ist ein außerordentlich beständiger Körper, die Bildung eines Mols P_2O_5 entwickelt 369 300 Kalorien.

Das Phosphorsäureanhydrid zieht von allen bekannten Körpern am gierigsten Wasser an. Es verbindet sich damit mit explosionsähnlicher Heftigkeit und liefert erst Meta- und dann Orthophosphorsäure. An feuchter Luft verwandelt es sich schnell in eine zähflüssige Masse von Metaphosphorsäure. Es bildet das kräftigste bekannte Trocknungsmittel und wird dazu verwendet, den Gasen die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu entziehen. Eine mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Röhre von 25 cm Länge, durch die ein Gas mit der Geschwindig-

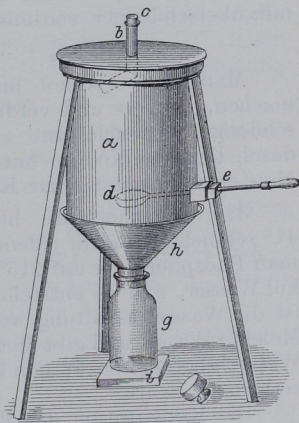


Fig. 50.