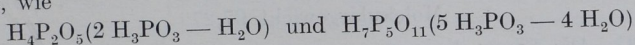


vor sich, und die phosphorige Säure verhält sich wie eine zweibasische Säure der Konstitution  $O = P \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ OH \\ \diagup \\ OH \end{matrix}$ .

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-

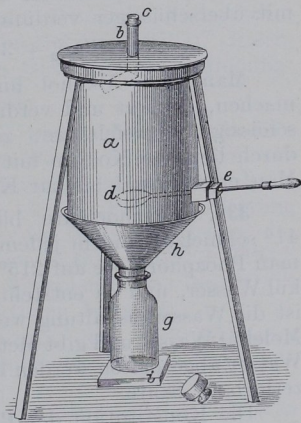


Fig. 50.

keit von zwei Litern in der Stunde hindurchströmt, trocknet das Gas soweit, daß 40 000 Liter davon weniger als 0,001 g Wasserdampf enthalten.

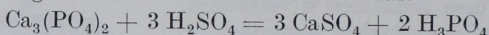
Phosphorsäureanhydrid verdrängt alle andern Anhydride aus ihren Verbindungen mit dem Wasser, das es an sich reißt unter Bildung von Metaphosphorsäure, und zerlegt somit alle Säuren. Diese Reaktion stellt die allgemeinste und sicherste Methode zur Darstellung der Säureanhydride dar (vgl. 299 und 232).

### Orthophosphorsäure $H_3PO_4$ .

Molekulargewicht 97,27.

337. Die Säure kommt in großen Mengen natürlich in Form einiger Salze vor. Das wichtigste von ihnen, das neutrale Calciumphosphat, der Phosphorit  $Ca_3(PO_4)_2$ , spielt eine Hauptrolle in der Zusammensetzung des Skeletts der Wirbeltiere.

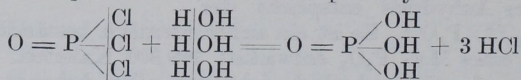
Die Phosphorsäure kann man durch Oxydation des Phosphors mit verdünnter Salpetersäure (vgl. 294) darstellen. Man verdunstet die Flüssigkeit bis zur Sirupdicke und läßt auskristallisieren. Ferner stellt man auch Phosphorsäure durch Zersetzen von phosphorsaurem Kalk mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure dar.



Man fügt Alkohol hinzu, um  $CaSO_4$  vollständig unlöslich zu machen, filtriert und verdunstet erst das Wasser und dann die überschüssige Schwefelsäure; zurück bleibt Pyrophosphorsäure, die man durch längeres Kochen mit Wasser in Orthophosphorsäure verwandelt. Man engt darauf bis zur Kristallisation ein.

338. Phosphorsäure bildet sehr zerfließliche Kristalle, die bei  $41^{\circ}$  schmelzen und in jedem Verhältnis in Wasser löslich sind. Erhitzt man Phosphorsäure auf  $215^{\circ}$ , so verlieren zwei Moleküle Säure ein Molekül Wasser, und es entsteht Pyrophosphorsäure  $H_4P_2O_7$ . Bei Rotglut ist die Wasserabspaltung weitgehender; ein Molekül  $H_3PO_4$  verliert ein Molekül Wasser und gibt Metaphosphorsäure  $HPO_3$ , aus der kein weiteres Wasser abgespalten werden kann. Sie ist die einzige durch Hitze nicht zerlegbare Säure.

Die Konstitution der Phosphorsäure leitet sich aus ihrer Bildung durch Einwirkung des Wassers auf Phosphoroxychlorid  $POCl_3$  ab:



Also muß die Phosphorsäure eine dreibasische Säure sein und sie bildet auch tatsächlich drei Arten von Salzen. Einbasische Phosphate  $M^{\alpha}(H_2PO_4)_{\alpha}$ , zweibasische Phosphate  $M_2^{\alpha}(HPO_4)_{\alpha}$  und dreibasische Phosphate  $M_3^{\alpha}(PO_4)_{\alpha}$  ( $\alpha$  bezeichnet die Wertigkeit des Metalls).

Phosphorsäure ionisiert sich erst in  $H^+ + H_2PO_4'$  (vgl. 211). Diese Dissoziation ist weniger deutlich als die der starken Säuren. In halb normalen Lösungen erreicht sie 17 % (HCl 87 %). Phosphorsäure ver-