

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

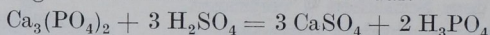
Phosphorsäureanhydrid verdrängt alle andern Anhydride aus ihren Verbindungen mit dem Wasser, das es an sich reißt unter Bildung von Metaphosphorsäure, und zerlegt somit alle Säuren. Diese Reaktion stellt die allgemeinste und sicherste Methode zur Darstellung der Säureanhydride dar (vgl. 299 und 232).

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.

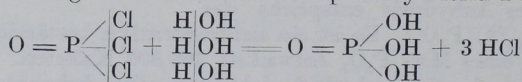
Die Phosphorsäure kann man durch Oxydation des Phosphors mit verdünnter Salpetersäure (vgl. 294) darstellen. Man verdunstet die Flüssigkeit bis zur Sirupdicke und läßt auskristallisieren. Ferner stellt man auch Phosphorsäure durch Zersetzen von phosphorsaurem Kalk mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure 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 41^0 schmelzen und in jedem Verhältnis in Wasser löslich sind. Erhitzt man Phosphorsäure auf 215^0 , 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 Phosphoroychlorid $POCl_3$ 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 $M_3^\alpha(PO_4)_\alpha$ (α 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-

hält sich also als einbasische Säure wie eine mittelstarke Säure. In Gegenwart einer starken, überschüssig zugesetzten Säure gehen die $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -Ionen fast vollständig in Phosphorsäure über (vgl. die zweite Art der Darstellung).

Das Ion $\text{H}_2\text{PO}_4'$ kann eine Ionisation in H' und HPO_4'' erleiden, aber diese Zerlegung ist nicht sehr beträchtlich. Daher verhalten sich die einbasischen Phosphate wie schwache Säuren.

Behandelt man ein zweibasisches Phosphat mit einer Säure, so wird es sich größtenteils in M' und $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -Ionen verwandeln. Zweibasisches phosphorsaures Natrium beispielsweise ist in Lösung wie alle Natriumsalze stark ionisiert. Setzt man jetzt eine starke Säure zu, etwa Chlorwasserstoff, so ist, da die Dissoziation von HCl sehr weitgehend ist, und sich $\text{H}_2\text{PO}_4'$ nur schwierig dissoziiert, die Zahl der H' -Ionen unveränderbar mit der Bedingung $\text{C}_{\text{H}} \cdot \text{C}_{\text{HPO}_4''} = \text{K}_{\text{H}_2\text{PO}_4'}$. Der größere Teil der gelösten H' - und HPO_4'' -Ionen wandelt sich in H' - und $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -Ionen um, und das System wird vor allen Dingen aus Na' -, Cl' - und $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -Ionen bestehen, d. h. die Lösung enthält Chlornatrium und einbasisch phosphorsaures Natrium.

Das Ion HPO_4'' kann sich seinerseits dissoziieren in PO_4''' und H' ; aber diese Dissoziation ist so schwach, daß die im Wasser vorhandenen H' -Ionen schon genügen, um sie zu begrenzen. Wenn ein dreibasisches Phosphat in Wasser aufgelöst wird, so entstehen erst M' und PO_4''' -Ionen. Wasser hydrolysiert aber das Salz, da die Gleichgewichtsbedingung:

$$\text{C}_{\text{H}} \times \text{C}_{\text{PO}_4'''} = \text{K}_{\text{HPO}_4''}$$

mit dem Wert der Konzentration der PO_4''' -Ionen, die von dem Salz geliefert werden, und der H' -Ionen, die dem Wasser entstammen, unvereinbar ist. Die Wasserstoffionen verschwinden teilweise, dadurch nimmt die Konzentration der OH' -Ionen zu, als eine Folge der Störung des Gleichgewichtes $\text{H}' + \text{OH}' \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$, und die OH' -Ionen geben der Lösung alkalische Reaktion. Da die Reaktion $\text{H}_2\text{O} + \text{PO}_4''' \rightleftharpoons \text{HPO}_4'' + \text{OH}'$ reversibel ist, können dreibasische Phosphate (das Ion PO_4''') in Gegenwart eines Überschusses von OH' -Ionen bestehen.

Das HPO_4'' -Ion liefert so wenig H' -Ionen, daß es Indikatoren gegenüber keine saure Reaktion besitzt. Daher sind die zweibasischen Phosphate gegen Lackmus neutral.

Wenn schon Wasser genügt, um die Umwandlung des PO_4''' -Ions in das Ion HPO_4'' hervorzurufen, so wird das in noch viel stärkerem Grade für die Säuren der Fall sein. Keine Säure zeigt treffender als die Phosphorsäure die fortschreitende und ungleichmäßige Dissoziation mehrbasischer Säuren (vgl. 211).

339. Alle einbasischen Phosphate sind in Wasser löslich. Alle zwei- und dreibasischen unlöslich mit Ausnahme der Alkalimetalle. Die Mehrzahl der zwei- und dreibasischen Phosphate sind in starken Säuren löslich, die sie in lösliche einbasische Phosphate umwandeln. Eine Ausnahme machen nur die Phosphate des Wismuths, des Zinns und des Quecksilbers. Die dreibasischen Phosphate des Bleis und des Silbers sind in verdünnten starken Säuren unlöslich, dagegen löslich in konzentrierten Säuren.

Die unlöslichen zwei- und dreibasischen Phosphate besitzen ein sehr geringfügiges Löslichkeitsprodukt. In der Gleichgewichtsbedingung:

$$C_M^3 \cdot C_{PO_4'''} = K \cdot C_{M_2PO_4} \quad (1)$$

besitzt das zweite Glied einen sehr geringen Maximalwert. Die M' - und PO_4''' -Ionen werden also nebeneinander nur in sehr schwachen Konzentrationen vorkommen. Fügt man eine Säure hinzu, so werden die wenigen PO_4''' -Ionen, die in Lösung waren, zum größeren Teil verschwinden, denn sie verbinden sich mit den H' -Ionen, um das Ion H_2PO_4' zu bilden; eine neue Menge M_3PO_4 geht in Lösung, ionisiert sich, und die PO_4''' -Ionen verschwinden. Das dreibasische Phosphat wird also schließlich vollkommen in M' und H_2PO_4' -Ionen übergehen, d. h. in einbasisches Phosphat, wenn die Konzentration der zugesetzten H' -Ionen genügt. Nur in dem Fall, daß die Konzentration der PO_4''' -Ionen, so sehr sie durch die Gegenwart der H' -Ionen zurückgedrängt sein mag, größer ist als die, die dem Grenzwert des Produktes $C_M^3 \cdot C_{PO_4'''}$ entspricht, löst das dreibasische Phosphat sich nicht auf. Das tritt bei den Blei- und Silberphosphaten ein, deren Löslichkeitsprodukt außerordentlich gering ist.

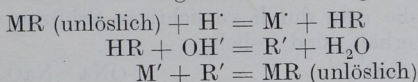
Fügt man eine neutrale Silbernitratlösung zu einer Lösung von zwei-basisch phosphorsaurem Natron, die Lackmus gegenüber gleichfalls neutral ist, so entsteht ein Niederschlag von dreibasischem Silberphosphat und die Lösung rötet Lackmuspapier. Die wenigen PO_4''' -Ionen, die durch HPO_4'' geliefert werden, werden als Ag_3PO_4 gefällt, das Gleichgewicht $HPO_4'' \rightleftharpoons H' + PO_4'''$ wird gestört, und die Gegenwart überschüssiger H' -Ionen wird durch den Indikator angezeigt. Daher lösen sich Blei- und Silberphosphate nicht in sehr verdünnter Salpetersäure auf.

Die Widerstandsfähigkeit der Quecksilber-, Zinn- und Wismuthphosphate gegen Säuren rührt nicht allein von ihrem schwachen Löslichkeitsprodukt her, sondern noch mehr von dem Umstand, daß sie sehr wenig ionisiert sind. Die Menge der PO_4''' -Ionen ist geringer als die, die dem Ionisationskoeffizienten des Ions H_2PO_4' entspricht, selbst in Gegenwart von sehr viel H' -Ionen.

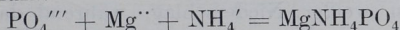
Die Umwandlung neutraler in einbasische, lösliche Phosphate unter der Einwirkung starker Säuren wird bei der Herstellung künstlicher, phosphorsäurehaltiger Düngemittel vielfach verwendet. Die Pflanzen bedürfen phosphorsäurehaltiger Nahrungsstoffe. Das dreibasische Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ ist sehr wenig löslich, daher nehmen es die Pflanzen nur sehr langsam auf und die Wirkung dieses Phosphatdüngers auf ihr Wachstum ist nicht schnell genug. Will man den Pflanzen in kurzer Zeit eine beträchtliche Menge phosphorhaltigen Nährstoffs liefern, so verwendet man einbasisches Calciumphosphat, das löslich ist. Man erhält dieses mit Calciumsulfat gemischt durch Einwirkung von H_2SO_4 auf $Ca_3(PO_4)_2$. Die Mischung ist unter dem Namen Superphosphat bekannt.

Eigenschaften der Phosphate. Neutrale, lösliche Phosphate (Na, K, NH_4) geben weiße Niederschläge mit Baryum- und Calcium-

salzen usw., durch Silbernitrat werden sie gelb gefällt. In starken Säuren sind diese Niederschläge löslich und fallen auf Zusatz einer Base wieder aus. Die OH' -Ionen bringen die Wasserstoffionen zum Verschwinden, die das Ion PO_4''' in das Ion $\text{H}_2\text{PO}_4'$ oder sogar in Phosphorsäure umgewandelt hatten. Analytisch scheinen also die Phosphate sich in starken Säuren physikalisch aufzulösen und aus ihrer Lösung gefällt zu werden, wenn man das Lösungsmittel neutralisiert. Diese Tatsache findet sich bei allen unlöslichen Salzen der schwachen Säuren wieder, wofern die gebildete schwache Säure sich nicht im Augenblick ihrer Bildung zersetzt, wie etwa Kohlensäure. Löst man beispielsweise Fluorcalcium in Chlorwasserstoff auf und setzt eine Base hinzu, so fällt das Fluorcalcium wieder aus. Die Erscheinung läßt sich schematisch durch die folgenden Gleichungen wiedergeben:

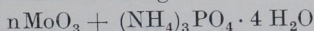


Der wichtigste Nachweis der neutralen Phosphate ist der mit Magnesiummischung. Dieses Reagens besteht aus einer Lösung von Chlor-magnesium und Chlorammonium, die durch einen Überschuß von Ammoniak alkalisch gemacht ist. In Lösungen neutraler Phosphate erzeugt es einen Niederschlag eines Doppelphosphates des Magnesium und des Ammonium:



Dieser Niederschlag ist unlöslich in Ammoniak, aber löslich in Säuren.

Alle diese Eigenschaften sind die des PO_4''' -Ions. Da dieses nicht in Gegenwart von Säuren bestehen kann, kann man Phosphate durch diese Reaktionen in saurer Lösung nicht erkennen. In saurer Lösung kann man Phosphate (das Ion $\text{H}_2\text{PO}_4'$) durch molybdänsaures Ammonium nachweisen. Eine saure Lösung von molybdänsaurem Ammonium gibt mit Phosphaten in saurer Lösung einen gelben Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium. Dies ist das Ammoniumsalz eines sehr komplizierten unvollkommenen Anhydrids der Phosphor- und Molybdänsäure. Seine Zusammensetzung ist:



Der Wert von n schwankt zwischen 10 und 14. Der Niederschlag ist in Ammoniak löslich. Diese Base verwandelt ihn in molybdänsaures und phosphorsaures neutrales Ammonium, die beide löslich sind.

Pyrophosphorsäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

340. Man erhält diese Säure durch Erhitzen der Orthophosphorsäure auf 215° als eine feste, glasähnliche, in Wasser lösliche Masse. Sie entsteht durch Austritt eines Moleküls Wassers aus zwei Molekülen Orthophosphorsäure und hat die Konstitutionsformel:

