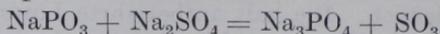
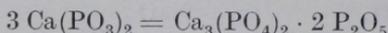


Sie besitzen die Eigenschaft, andere Anhydride freizumachen, unter Bildung der entsprechenden Salze:

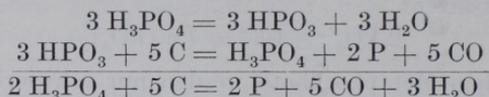


Diese Reaktion wird bei der Analyse auf trockenem Wege verwendet.

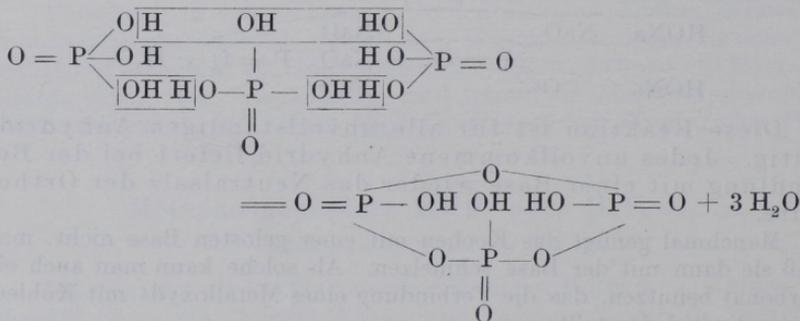
Die Darstellung des Phosphors (vgl. 320) beruht gleichfalls auf der Tatsache, daß die Metaphosphate dem neutralen Orthophosphat plus Phosphorsäureanhydrid entsprechen. Durch Einwirkung von H_2SO_4 auf $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ erhält man einbasisches Phosphat $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.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

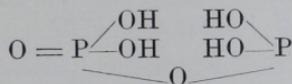


Mehrere dieser komplizierten Metaphosphorsäuren sind wenigstens in ihren Salzen bekannt. Ihre allgemeine Formel ist $\text{H}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$. n kann einen Wert bis 6 erreichen.

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

bildet ein Hydrat $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$. Dies ist ein gemischtes Anhydrid der phosphorigen und der Phosphorsäure; die wässrige Lösung läßt sich aber ohne merkbare Zersetzung aufbewahren (vgl. $H_4P_2O_7$). Obgleich die Unterphosphorsäure ein Anhydrid der phosphorigen Säure ist, besitzt sie doch nicht deren charakteristisches Reduktionsvermögen. Daher nimmt man an, daß sie nicht der Säure $(HO)_2HP = O$ entstammt sondern der dreibasischen Säure $P(OH)_3$, und man gibt ihr die Strukturformel:



Die Unterphosphorsäure ist eine vierbasische Säure. Ihr zweibasiches Natriumsalz ist wenig löslich, wodurch ihre Trennung von der phosphorigen- und Phosphorsäure möglich ist, die gleichzeitig mit ihr bei der Oxydation des Phosphors entstehen.

Es sei jedoch bemerkt, daß die Messung der Dampfdichte ihrer Ester wie ihrer elektrischen Leitfähigkeit zu dem Schlusse führt, daß der Unterphosphorsäure die Formel H_2PO_3 zukommt.

Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.

345. Man hat durch Schmelzen des Phosphors mit Schwefel mehrere Schwefelphosphorverbindungen dargestellt. Alle diese Verbindungen sind fest. Die beiden wichtigsten sind P_2S_3 und P_2S_5 .

Dreifach Schwefelphosphor P_2S_3 ist eine kristallinische, gelblichgrau gefärbte, an trockener Luft unveränderliche Masse. Man verwendet sie bei der Herstellung der Zündmasse der Streichhölzchen, da sie nicht ganz so giftig ist wie der Phosphor selbst. Der Brei muß zu gleicher Zeit einen oxydierenden Körper enthalten. So erhält man Streichhölzchen, die sich an jeder Oberfläche entzünden und deren Herstellung nicht so gefährlich ist wie die der gewöhnlichen Phosphorzündhölzer.

Fünffach Schwefelphosphor P_2S_5 zeichnet sich durch die Leichtigkeit aus, mit der er seinen Schwefel gegen Sauerstoff austauscht.