

Ueber die Unterphosphorsäure ;

von *Th. Salzer.*

(Eingelaufen den 5. März 1877.)

(Hierzu Tafel III, Figur 1 bis 4.)

E r s t e A b h a n d l u n g.

Wird Phosphor bei Gegenwart von Wasser so lange der Luft ausgesetzt, bis er möglichst oxydirt ist, d. h. bis die Flüssigkeit aus der Luft keinen Sauerstoff mehr aufnimmt, so erhält man die sogenannte Pelletier'sche Säure (Acide phosphatique), welche eine constante Sauerstoffmenge enthalten soll *). Es wurde deshalb diese Säure von verschiedenen Forschern als eine eigene Oxydationsstufe des Phosphors, von anderen als eine Verbindung von Phosphoroxyd oder von phosphoriger Säure mit Phosphorsäure betrachtet. Die Salze, welche Fourcroy und Vauquelin mittelst dieser Säure und Kali resp. Natron dargestellt haben (siehe Gmelin bei den betr phosphorigsauren Salzen), konnten den gesuchten Beweis nicht liefern, da sie nicht rein gewesen, auch später, wie es scheint, nicht mehr dargestellt worden sind.

Nach Thénard enthält die Pelletier'sche Säure 47 pC. Phosphor und 53 pC. Sauerstoff; nach Dulong 47,85 pC. Phosphor und 52,15 pC. Sauerstoff, woraus dieser die Formel P_2O_6 ableitete, welche 46,26 pC. Phosphor und 53,74 pC. Sauerstoff verlangt; die Dulong'schen Zahlen würden übrigens eben so gut zu der Formel PO_4 passen, welche 49,2 pC. Phosphor und 50,8 pC. Sauerstoff erfordert.

*) Siehe Gmelin-Kraut's Handbuch, 6. Aufl. II, 2. Abth. 118, bei phosphoriger Säure.

Zu meinen Untersuchungen hat mir keine Pelletier'sche Säure zur Verfügung gestanden; es ist mir aber gelungen nachzuweisen, daß bei der langsamen Oxydation des Phosphors neben phosphoriger Säure (welche dann allmählig in Phosphorsäure übergeht) auch *Unterphosphorsäure* entsteht, d. h. eine Säure, welche in ihrem Sauerstoffgehalt zwischen Phosphorsäure und phosphoriger Säure steht und aus der Luft keinen weiteren Sauerstoff mehr aufnimmt; es würde dieß allein schon hinreichen, um die Erscheinung zu erklären, daß der Phosphor unter diesen Verhältnissen nicht vollständig zu Phosphorsäure oxydirt wird.

Vielleicht ist der Dulong'schen Formel nicht allzuviel Werth beizulegen, da die hier in Frage kommenden Differenzen in der procentischen Zusammensetzung nur sehr unbedeutend sind; sie ist aber ungezwungen als richtig anzunehmen, wenn die Pelletier'sche Säure auf ein Atom Unterphosphorsäure immer je ein Atom Phosphorsäure enthält: $PO_4 + PO_3 = P_2O_7$; es ist dieß jedoch nicht wahrscheinlich, da nach meinen Beobachtungen des Oxydationsprocesses die Bildung der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure jene der Unterphosphorsäure überflügelt.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phosphor verläuft der Oxydationsproceß in anderer Weise (dessen muthmaßlich einfachste Form durch die Gleichung $P + NO_3 = PO_3 + NO_2$ in dem ersten Stadium ausgedrückt wird) und es scheint sich hierbei keine Unterphosphorsäure zu bilden; wenigstens ist es mir bis jetzt nicht möglich gewesen, aus den Producten der Einwirkung von Salpetersäure verschiedener Stärke und bei niederen wie höheren Temperaturen die Säure abzuscheiden, was allerdings durch die gleichzeitige Gegenwart von Salpetersäure und salpetriger Säure jedenfalls sehr erschwert wird; anderseits würde die Anwesenheit von

Unterphosphorsäure die Schwierigkeit erklären lassen, mit welcher bei der üblichen Darstellungsweise der reinen Phosphorsäure die Beendigung der Oxydation verknüpft ist; die Unterphosphorsäure läßt sich nämlich, wie ich später zeigen werde, durch Salpetersäure nicht direct in Phosphorsäure überführen.

Bei der Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft wird keine bemerkbare Menge von Unterphosphorsäure gebildet, sie entsteht dagegen, wenn phosphorige Säure längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird.

Unterphosphorsäure.

Der saure Syrup, welchen man erhält, wenn man Phosphorstücke, welche theilweise in Wasser eingetaucht sind, an der Luft zerfließen läßt, enthält phosphorige Säure, Phosphorsäure und Unterphosphorsäure. Die letztere läßt sich leicht in Form eines verhältnißmäßsig schwerlöslichen sauren Natronsalzes durch Behandlung des Säuregemisches mit kohlensäurem oder essigsäurem Natron von den beiden anderen Säuren des Phosphors trennen.

Die reine Unterphosphorsäure wird am besten aus frisch gefälltem, in Wasser suspendirtem reinem unterphosphorsaurem Bleioxyd durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff dargestellt, indem aus der von dem gebildeten Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit durch Aufkochen der überflüssige Schwefelwasserstoff leicht verjagt werden kann. Es ist dabei zu beachten, daß die etwaigen Verunreinigungen des zur Fällung verwendeten Bleisalzes, wie z. B. Eisen, in den Bleiniederschlag übergehen und dann durch die Unterphosphorsäure wieder aufgelöst werden können; ebenso muß auch das zur Darstellung dienende unterphosphorsaure Natron frei von den übrigen Säuren des Phosphors, wie des Schwefels, Arsens u. s. w. sein; es ist dieses Salz aber verhältnißmäßsig leicht

rein darzustellen, weil es durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser vor den meisten übrigen Natronsalzen ausgezeichnet ist und leicht krystallisirt.

Die auf diese Weise erhaltene wässerige Lösung von Unterphosphorsäure ist eine stark saure, farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche ohne Nachtheil längere Zeit gekocht werden kann; will man sie jedoch bis zur Syrupconsistenz eindampfen, so darf gegen das Ende nur eine möglichst niedere Temperatur (ca. 30°) angewendet werden, indem sonst eine Zerlegung der Säure in phosphorige Säure und Phosphorsäure beginnt; bei stärkerem Erhitzen zerfällt dann auch die gebildete phosphorige Säure, wie bekannt, noch weiter unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Bildung eines gelben Körpers, welcher phosphorsaures Phosphoroxyd sein soll.

Ein krystallisiertes Hydrat oder das Anhydrid der Unterphosphorsäure habe ich noch nicht darzustellen versucht, da es mir noch an dem nothwendigen Material mangelte.

In ihrem Verhalten gegen Reagentien steht die Unterphosphorsäure zwischen der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure, wodurch es erklärlich wird, dafs dieselbe in Gemischen von beiden so lange übersehen wurde.

Die wässerige Lösung der Säure ist vollkommen luftbeständig und wird auch von concentrirten Säuren in der Kälte nicht verändert; wird sie jedoch mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so zerfällt bei einer gewissen Concentration die Säure in phosphorige und Phosphorsäure; merkwürdiger Weise verhält sich die Unterphosphorsäure gegen Salpetersäure ganz ähnlich: in verdünntem Zustande wirken die beiden Säuren scheinbar nicht auf einander ein, selbst wenn die Flüssigkeit längere Zeit gekocht wird, und das Säuregemisch verhält sich gegen Reagentien, hier besonders gegen salpetersaure Silberlösung, nach wie vor; wird jedoch noch stärker eingedampft, so zerfällt die Säure ebenfalls in phosphorige Säure und

Phosphorsäure, und es scheint, daß die oxydierende Wirkung der Salpetersäure auf die freierdende phosphorige Säure erst dann beginnt, nachdem alle Unterphosphorsäure zerstört ist.

Ich muß hier jedoch bemerken, daß während die verdünnte Unterphosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak und Salzsäure weder in der Kälte noch in der Wärme den bekannten gelben Niederschlag giebt und daß während die Flüssigkeit in der Kälte auch dann klar bleibt, wenn, wie üblich, die Molybdänsäurelösung mittelst Salpetersäure angesäuert war, doch sofort ein gelber Niederschlag entsteht, wenn diese verdünnte Flüssigkeit erwärmt wird. Der Niederschlag enthält, wie aus seinem Verhalten gegen übermangansaures Kali hervorgeht, keine Unterphosphorsäure; ich kann diesen scheinbaren Widerspruch nur dadurch erklären, daß die Gegenwart der Molybdänsäure die zersetzende Wirkung der Salpetersäure unterstützt, oder durch die ganz außerordentliche Empfindlichkeit dieser Reaction.

Fügt man zu einer Flüssigkeit, welche Unterphosphorsäure und mit Salzsäure angesäuerte Molybdänsäurelösung enthält und welche beim Erwärmen klar und farblos geblieben war, einige Tropfen Salpetersäure und erwärmt abermals, so entsteht der gelbe Niederschlag, dessen Menge zunimmt in dem Maße, als Salpetersäure weiter zugefügt wird; ähnlich verhält sich die Flüssigkeit auf Zusatz von chloresäurem Kali.

Wie gegen Salpetersäure, so verhält sich auch gegen die übrigen Oxydationsmittel die Unterphosphorsäure sehr indifferent, mit einziger Ausnahme des übermangansäuren Kalis, welches merkwürdiger Weise auf phosphorige Säure nur sehr langsam einwirkt.

Durch Erwärmen mit verdünntem Wasserstoffsperoxyd *)

*) Ich will dabei nicht unerwähnt lassen, daß das verwendete Wasserstoffsperoxyd, welches aus Natriumsperoxyd dargestellt war,

wird die Unterphosphorsäure nicht oxydirt. Die Lösungen von chromsaurem Kali, Chlor oder Jod in Jodkalium werden durch die Unterphosphorsäure auch bei Kochhitze nicht verändert; eben so wenig werden die Auflösungen von Quecksilberchlorid, Goldchlorid oder Chlorplatin reducirt oder gefällt. In Silberlösung erzeugt die Säure *einen weissen Niederschlag, welcher bei Kochhitze nicht geschwärzt wird.* Der Niederschlag entsteht selbst dann, wenn die Flüssigkeit einige freie Schwefelsäure oder Salpetersäure enthält und das gefällte unterphosphorsaure Silberoxyd ist gegen das Licht ziemlich unempfindlich; es löst sich in einer größeren Menge Salpetersäure und in Ammoniak leicht auf; die ammoniakalische Lösung wird durch Kochen nicht geschwärzt.

Hierdurch ist die Unterphosphorsäure leicht von der phosphorigen und unterphosphorigen, sowie von der gewöhnlichen Phosphorsäure zu unterscheiden; *aufserdem ist ihr Verhalten gegen übermangansaures Kali sehr charakteristisch*, indem dessen Lösung in der Kälte nur langsam, sehr rasch aber beim Erwärmen durch die mit Schwefelsäure versetzte Auflösung der Unterphosphorsäure entfärbt wird, während nach Rose die phosphorige Säure durch Chamäleon selbst bei Kochhitze nur sehr langsam oxydirt werden soll.

Das Product der Oxydation von Unterphosphorsäure mittelst übermangansauren Kali's ist die gewöhnliche Phosphorsäure.

Auch gegen Reductionsmittel ist die Unterphosphorsäure sehr beständig, indem Schwefelwasserstoff, schweflige Säure,

sich durch große Beständigkeit auszeichnet und gekocht werden kann, ohne zu zerfallen. Nach vierzehntägiger Aufbewahrung zerlegte es noch eben so viel Chamäleon, wie zuvor. (Diese Beständigkeit des Wasserstoffsperoxyds wurde schon beobachtet von Böttger, Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1873, 188. D. R.)

eine Mischung von Zink und Schwefelsäure ohne Einwirkung auf ihre wässerige Lösung sind.

Ueber das Verhalten der Unterphosphorsäure gegen die übrigen Reagentien erwähne ich noch Folgendes :

In einer kalt gesättigten Auflösung von *essigsauerm Natron* erzeugt die Säure einen *krystallinischen Niederschlag*, welcher unter dem Mikroskop in Form von mehr oder weniger regelmäßigen sechseckigen Tafeln oder in feinen Nadeln erscheint, je nachdem zu seiner Entstehung längere oder kürzere Zeit erforderlich war. Chlornatriumlösung wird nicht getrübt, Kalk- und Barytwasser werden weiß, Chlorcalcium- und Chlorbaryumlösung aber nicht gefällt; in einer Auflösung von schwefelsaurer *Magnesia* entsteht erst dann ein Niederschlag, nachdem Ammoniak zugefügt worden. Auf genügenden Zusatz von Salmiak verschwindet der Niederschlag wieder; ebenso werden Alaun- und schwefelsaure Zinklösung erst auf Zusatz von Ammoniak gefällt und der erzeugte Niederschlag ist in überschüssigem Ammoniak löslich. In schwefelsaurer Eisenoxydullösung entsteht ein geringer, in Eisenchloridlösung ein reichlicher weißer Niederschlag.

Die Lösungen des essigsauren wie des salpetersauren Bleioxyds werden von der Säure weiß gefällt; der in Kupfer-*vitriollösung* erzeugte bläuliche Niederschlag verändert seine Farbe bei Kochhitze nicht. Während Quecksilberchlorid nicht gefällt wird, entstehen in der salpetersauren Quecksilberoxyd- wie -oxydullösung weißse Niederschläge, die durch Kochen keine Farbenveränderung erleiden.

Die Salze der Unterphosphorsäure verhalten sich im Allgemeinen ähnlich denen der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure, sind aber doch leicht von ihnen mittelst Silberlösung und Chamäleon zu unterscheiden; sie sind außerdem viel beständiger als diese, werden aber bei höherer Temperatur eben so zersetzt, indem reiner Wasserstoff oder Phos-

phorwasserstoff entweicht und Phosphormetall oder phosphorsaures Salz oder Gemische von beiden zurückbleiben; diese Art der Zersetzung ist natürlich nur dann möglich, wenn das Salz Krystall- oder Constitutionswasser enthält, anderenfalls können die Salze, wie z. B. das Bleisalz, auch einfach durch Aufnahme von Sauerstoff in phosphorsaure Salze übergehen.

In Nachstehendem gebe ich die Reactionen der Natronsalze, soweit sie von den Reactionen der Säure bemerkenswerth verschieden sind.

Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid werden auch von den Natronsalzlösungen nicht gefällt.

In einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia erzeugt das neutrale unterphosphorsaure Natron sogleich einen krystallinischen Niederschlag, während das saure unterphosphorsaure Natron in der Kälte keine Fällung hervorruft; erst beim Erwärmen entsteht ein pulveriger Niederschlag, welcher beim Erkalten theilweise wieder verschwindet, auch in Salmiak vollständig löslich ist. Enthält die Magnesialösung bereits Chlorammonium, so entsteht auch bei Kochhitze keine bleibende Trübung. Gießt man umgekehrt die Magnesialösung in die Auflösung des sauren unterphosphorsauren Natrons, so hindert die Gegenwart von Chlorammonium die Entstehung des Niederschlags nicht.

Chlorbaryum wird schon durch die Auflösung des sauren unterphosphorsauren Natrons gefällt; die Menge des Niederschlags wird aber durch Kochen und noch mehr durch Zusatz von Ammoniak vergrößert.

Alaun- und Zinkvitriollösungen bleiben anfangs klar, aber nach einiger Zeit entstehen gelatinöse Niederschläge.

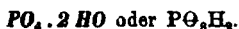
Schwefelsaures Eisenoxydul wird weißlich, Eisenchlorid gelblichweiß gefällt. In der Auflösung des salpetersauren Kobaltoxyduls erzeugt das neutrale Salz sofort, das saure erst

nach längerer Zeit oder beim Erwärmen röthliche Niederschläge; das schwefelsaure Cadmiumoxyd wird weiß gefällt.

Die Zusammensetzung der wasserfrei gedachten Unterphosphorsäure entspricht der Formel :



Da die Säure zweibasisch ist, erhält das Hydrat die Formel :



Um die Zusammensetzung der Säure zu bestimmen ist es nicht gerade nöthig, die Säure selbst darzustellen, man kann auch das Natronsalz dazu verwenden; es ist nämlich, wie schon oben bemerkt, sehr schwierig, die Säure durch Einwirkung von Salpetersäure vollständig in gewöhnliche Phosphorsäure überzuführen und es fehlt an jedem äußerlich wahrnehmbaren Kriterium, ob die Oxydation vollendet ist. Ich habe deshalb vorgezogen, die Sauerstoffaufnahme durch übermangansaures Kali zu bestimmen, die gebildete Phosphorsäure mittelst Molybdänsäure von dem Kali, eventuell auch Natron und Mangan zu trennen, als phosphorsaure Ammoniakmagnesia zu fällen und endlich als pyrophosphorsaure Magnesia zu wägen.

10 CC. einer Lösung von Unterphosphorsäure verlangten bei mehreren Versuchen 32,6 bis 32,8 CC. einer Chamäleonlösung, welche auf den Liter 1,25 Grm. übermangansaures Kali enthält und von welcher zufolge Vergleichung mit Normaloxalsäurelösung 1 CC. 0,0003 Sauerstoff entsprach. Diese Menge Säure bedurfte also zu ihrer vollständigen Oxydation 0,0098 Sauerstoff.

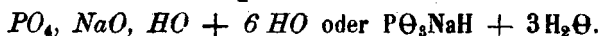
Die gebildete Phosphorsäure lieferte auf die oben angegebene Weise abgeschieden 0,140 pyrophosphorsaure Magnesia (welche allerdings noch Spuren von Molybdänoxid enthält), welche 0,0391 Phosphor enthalten; 391 Th. Phosphor nehmen also beim Uebergang von Unterphosphorsäure in Phosphorsäure noch 98 Th. Sauerstoff auf, oder ein Atom = 81 Th. Phosphor 7,77 Th. Sauerstoff, während 1 Atom Sauerstoff 8 Theile verlangen würde.

Eine andere Bestimmung, bei welcher das Mangan mittelst Weinsäure und Schwefelammonium abgeschieden worden, lieferte

eine kleine Menge pyrophosphorsaure Magnesia mehr (0,147 Grm. aus derselben Säuremenge).

Bei der Titration mittelst übermangansauren Kalis ist zu beachten, dafs dieses der mit Schwefelsäure versetzten und etwas erwärmten Flüssigkeit möglichst rasch zugefügt wird; andernfalls würde man wegen des allmäligen Zerfallens der Unterphosphorsäure keine übereinstimmenden Zahlen erhalten. Zur Titerstellung der anzuwendenden sehr verdünnten übermangansauren Kalilösung benutzte ich $\frac{1}{10}$ -Normaloxalsäurelösung.

Saures unterphosphorsaures Natron.



Zur Darstellung dieses Natronsalzes, welches den Ausgangspunkt für die Bereitung der Unterphosphorsäure und ihrer Salze bildet, wird das durch Zerfließen von Phosphor an der Luft entstandene syrupöse Säuregemisch mit einer kalt gesättigten Auflösung von essigsauerm Natron im Ueberschufs versetzt, d. h. bis durch ferneren Zusatz der Salzlösung die Menge des Niederschlags sich nicht mehr vergrößert; wenn die Lösung verdünnt war, löst man geradezu die möglichst grofse Menge krystallisirtes essigsaueres Natron darin auf. Es wird dann sofort oder nach längerer Zeit je nach dem Gehalt an Unterphosphorsäure ein reichlicher oder geringer Niederschlag entstehen, welcher durch Decantiren und Auswaschen auf einem Filter gereinigt und dann umkrystallisirt wird; ist die Krystallbildung sehr reichlich, so befördert man die Abscheidung aus der Flüssigkeit durch Verdünnen mit wenig Wasser.

Hat man gröfsere Mengen von Säuregemisch, so empfiehlt es sich, die nicht allzu concentrirte Flüssigkeit in zwei Theile zu theilen, den einen Theil mit kohlenausem Natron zu neutralisiren (während dem zuweilen schon Salz auskrystallisirt)

und dann den anderen Theil der Säure zuzumischen. Nach einigem Stehen wird das Salz sich in feinen Nadeln abscheiden; ist dieß jedoch nicht der Fall, so muß die Flüssigkeit eingedampft werden, bis sie Krystalle liefert. Die syrupartige Mutterlauge wird mit essigsauerm Natron vermischt noch eine kleine Menge Salz liefern; sie enthält außerdem nur unkrystallisirbare Lösungen von phosphorigsauerm und phosphorsauerm Natron in überschüssiger Säure.

Aus dem Gemisch der verschiedenen Oxydationsstufen des Phosphors scheidet sich das Natronsalz meistens nur in sehr geringer Menge und in wechselnden Formen ab; gewöhnlich erhielt ich zuerst feine federartige Krystalle, welche sehr viel Mutterlauge einschließen, dann nach deren Entfernung schön ausgebildete büschelig gruppirte Nadeln, welche endlich durch Umkrystallisiren das reine Salz liefern.

Die Form, in welcher sich das Natronsalz ausscheidet, ist durch die Concentration der Flüssigkeit bedingt. Läßt man verdünnte Lösungen längere Zeit stehen, so erscheinen Tafeln auch aus der Rohsäure. Das Salz krystallisirt in dem monoklinischen System und bildet schief rhombische Tafeln, welche an ihren scharfen Kanten häufig so stark abgestumpft sind, daß scheinbar hexagonale sechsseitige Tafeln entstehen; häufig sind auch rinnenartig verwachsene Zwillingformen bemerkbar.

Herr Professor K. Haushofer in München hatte die Güte, das Salz krystallographisch zu untersuchen; er giebt die nachstehende Beschreibung und die Zeichnungen Taf. III, Fig. 1 bis 4 :

„Klinorhombisch.

Axenverhältniß $a : b : c = 1,9964 : 1 : 2,0104$.

Neigung der Klinodiagonalen zur Verticalaxe = $C = 53^{\circ}14'$.

Beobachtete Flächen :

$\infty P (P)$, $0 P (B)$, $\frac{P}{2} (S)$, $2 P \infty (O)$.

Gemessene Winkel :

$$P : B = 108^{\circ}30'$$

$$S : B = 102^{\circ}26'$$

$$O : B = 82^{\circ}58' \quad (\text{annähernd})$$

$$P : P = 64^{\circ}2'$$

$$S : S = 58^{\circ}9'.$$

Die einfachsten Krystalle (Fig. 1) entsprechen der Combination $\infty P \cdot OP$, tafelförmig durch Vorwalten von OP (B). Bei den größeren Krystallen stellt sich dazu die positive Hemipyramide (S) ein, welche jedoch *stets hemiëdrisch nur an der rückwärtigen Hälfte der Krystalle ausgebildet ist* (Fig. 2). Durch Verschwinden der rückwärtigen Hälfte des Prismas und Vergrößerung der Pyramidenflächen S entstehen die Krystalle, welche Fig. 3 darstellt. Die dünnen tafelförmigen Krystalle (Fig. 4) entsprechen der Combination $OP \cdot \infty P \cdot \frac{P}{2} \cdot 2P \cdot \infty$. Das Orthodoma $2P \cdot \infty (O)$ ist selten scharf ausgebildet. Die Flächen S sind parallel der Combinationskante mit B feingestreift. Spaltbarkeit undeutlich. Die Ebene der optischen Axen liegt im klinodiagonalen Hauptschnitt, die Mittellinie fast rechtwinkelig auf OP . Die dünntafelförmigen Krystalle zeigen im Polarisationsmikroskop das Lemniscatensystem vollständig.“

Das unterphosphorsaure Natron löst sich erst in 45 Th. kalten, aber schon in 5 Th. kochenden Wassers auf; die Lösung reagirt sauer; deshalb und wegen seiner Zusammensetzung ist dieses Salz als saures Salz zu bezeichnen.

Es verliert bei gelindem Erwärmen sein Krystallwasser, fängt dann an zu spratzen, indem der Wasserstoff des Constitutionswassers beim Entweichen sich entzündet, während der Sauerstoff mit der Unterphosphorsäure sich zu Metaphosphorsäure vereinigt :



Dabei tritt nur zuweilen ein schwacher Geruch nach

Phosphorwasserstoff auf und es bleibt metaphosphorsaures Natron als glasartige Masse zurück. Wird das bei 100° C. getrocknete Salz allmählig auf 200° C. erhitzt, so erleidet es weiter keinen Gewichtsverlust, schmilzt dann bei circa 250° und wird erst bei Rothglühhitze langsam zersetzt, indem eine teigartige Masse entsteht, aus welcher von Zeit zu Zeit brennender Wasserstoff entweicht; der Rückstand enthält Phosphornatrium. Wird das unterphosphorsaure Natron im Kohlensäurestrom erhitzt, so ist keine Feuererscheinung wahrnehmbar und das entweichende Gas ist geruchlos, also frei von Phosphorwasserstoffgas.

Das Salz ist an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen unveränderlich, es verliert weder Krystallwasser, noch geht es in phosphorigsaures oder phosphorsaures Salz über; von Alkohol wird es nicht gelöst, sondern in Folge von Wasserentziehung undurchsichtig; ebenso von concentrirter Schwefelsäure; aber in verdünnter Schwefelsäure ist es leichter löslich, als in Wasser; es löst sich leicht in Salmiakgeist, langsam in Sodalösung auf. Die Auflösung in Wasser ist luftbeständig.

Zur Ausführung der Analyse bestimmte ich zuerst den Gehalt an Krystallwasser, welcher bei Salz von verschiedenen Darstellungen zwischen 34,25 pC. und 34,95 pC. schwankte; die oben gegebene Formel verlangt 34,39 pC. Den bei stärkerem Erhitzen entweichenden Wasserstoff durch den Gewichtsverlust zu bestimmen, erfordert empfindlichere Wagen, als mir zur Verfügung stehen; ich fand circa 1 pC., während die Formel nur 0,63 pC. verlangt; doch ist ein geringes Entweichen von Phosphorwasserstoff bei der großen Differenz der Atomgewichte von großem Einfluß auf das Resultat. Die Sauerstoffmenge, welche das Salz gebraucht, um in phosphorsaures Natron übergeführt zu werden, ist mittelst übermangansäuren Kalis leicht und sicher zu bestimmen, wenn man

wie bei dem Austitriren der freien Säure die Flüssigkeit gelinde erwärmt und das Chamäleon möglichst rasch zufügt; meine Versuche schwankten zwischen 4,95 und 5,02 pC. Sauerstoff, während die obige Formel 5,09 pC. Sauerstoff für die vollkommene Oxydation erfordert.

Die Bestimmung des Natrons kann durch Behandlung der Salzlösung mit kohlensaurem Baryt, noch besser aber durch Fällung mit Bleisalz geschehen, indem damit die Phosphorbestimmung zu vereinigen ist; das salpetersaure Bleioxyd eignet sich weniger gut hierzu, weil es große Neigung hat, in den Niederschlag einzugehen und nur durch langwieriges Auswaschen entfernt werden kann. Basisch- oder neutrales essigsaures Bleioxyd erzeugen in der Auflösung des unterphosphorsauren Natrons denselben Niederschlag von unterphosphorsaurem Bleioxyd, welches in der freiwerdenden Essigsäure durchaus unlöslich ist; nach der Ausfällung des überschüssigen Bleis mittelst Schwefelwasserstoff wird das essigsaure Natron durch schwaches Glühen in kohlensaures Natron übergeführt und als solches gewogen.

Auf diese Weise erhielt ich aus 0,250 Grm. unterphosphorsaurem Natron 0,082 kohlensaures Natron, welche 0,048 Natron enthalten, entsprechend 19,2 pC., während die Rechnung 19,74 pC. verlangt. 1,000 Grm. unterphosphorsaures Natron mittelst salpetersaurem Bleioxyd ausgefällt lieferte mir 0,455 salpetersaures Natron oder 0,1986 Natron, also 19,86 pC. Natron, und 1,821 Grm. unterphosphorsaures Bleioxyd, welches nach der Formel $2PbOPO_4$ zusammengesetzt ist und demnach 0,1973 Phosphor enthält, genau so viel als die Rechnung verlangt.

Die Bestimmung des Phosphors als Phosphorsäure aus dem geglühten Salz lieferte mir kein befriedigendes Resultat (16,8 pC.), indem bei dem nothwendigen Kochen des Glührückstandes mit Schwefelsäure der Zeitpunkt nicht festzustellen ist, wo sämtliche Meta- oder Pyrophosphorsäure umgewandelt ist. Ich zog daher vor, das Salz mittelst übermangansäuren Kalis in phosphorsaures Salz überzuführen, die

Phosphorsäure mit Molybdänsäure abzuscheiden und als pyrophosphorsaure Magnesia zu wägen.

Auf diese Weise erhielt ich aus 0,200 Grm. unterphosphorsaurem Natron 0,140 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,0391 Phosphor = 19,55 pC. Phosphor. Die weniger genaue Methode der Abscheidung des Mangans mittelst Schwefelammonium gab 20,17 pC. Phosphor.

	Berechnet		Gefunden			
NaO	31	19,74	19,20	19,86	—	—
H	1	0,63	1,00	—	—	—
O	8	5,09	—	—	—	—
P	31	19,74	19,20	19,73	19,86	—
O₄	32	20,40	—	—	—	—
6HO	54	34,39	34,25	34,37	34,63	34,95
	157	100,00.				

Bei der Oxydation aufgenommen :

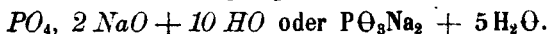
O	8	5,09	5,02	4,95.
----------	---	------	------	-------

Da das unterphosphorsaure Natron, wenn es nicht genügend durch Umkrystallisiren gereinigt worden ist, mit phosphorigsaurem und phosphorsaurem Natron verunreinigt sein kann, will ich über seine Prüfung Folgendes bemerken. Das gepulverte Salz darf sich bei gewöhnlicher Temperatur in der vierzigfachen Menge Wasser nicht vollständig auflösen. Die durch Schütteln des Salzes mit wenig Wasser erhaltene Flüssigkeit darf mit der gebräuchlichen Molybdänlösung längere Zeit stehen gelassen keinen gelben Niederschlag erzeugen; ist die Molybdänlösung mit Salzsäure angesäuert, so darf die Flüssigkeit gekocht werden und erst dann die Phosphorsäurereaction geben, wenn einige Tropfen Salpetersäure zugefügt werden; ein anderer Theil der Salzlösung muß mit ein oder zwei Tropfen Silberlösung versetzt einen weissen Niederschlag geben, der auch bei Kochhitze schneeweiss bleibt; ich fand diese Reaction empfindlicher, als etwa mit Ammoniak im Ueberschuss zu versetzen und zu erwärmen. Man kann auch die Salzlösung mit kohlensaurem Baryt digeriren, wobei ein Theil der phosphori-

gen Säure gelöst bleibt und leicht nachweisbar ist; ein anderer Theil wird dann bei der successiven Behandlung des ausgewaschenen Rückstands mit kleinen Mengen Schwefelsäure zuerst abgeschieden; zuletzt erscheint dabei die Phosphorsäure. Ich habe auf diese Weise nachgewiesen, daß das unterphosphorsaure Natron, wie anfangs zu vermuthen, nicht etwa ein Doppelsalz von phosphorigsaurem und phosphorsaurem Natron ist.

Die Behandlung mit kohlensaurem Baryt ist auch das einzige Mittel, die drei Säuren des Phosphors nachzuweisen, wenn sie mit anderen Säuren vermischt in geringen Mengen nebeneinander vorkommen.

Neutrales unterphosphorsaures Natron,



Wird die Auflösung des sauren unterphosphorsauren Natrons mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so gebraucht man dazu auf ein Aequivalent des ersteren nur etwa die einem Drittel Aequivalent des letzteren entsprechende Menge und man erhält durch Eindampfen nadelförmige Krystalle, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind, beim Trocknen sehr rasch verwittern, aber beim Betrachten unter dem Mikroskop nicht als gleichförmig erscheinen, auch beim Umkrystallisiren wieder von dem sauren Salze liefern.

Werden jedoch gleiche Gewichtstheile beider Salze aufgelöst, was annähernd auch gleichen Aequivalentmengen entspricht, und die Lösung nur wenig eingedampft, so scheiden sich feine seidenglänzende federartige Krystalle aus, welche offenbar neutrales unterphosphorsaures Natron sind. Durch Pressen zwischen Fließpapier rasch getrocknet sind sie luftbeständig, erscheinen unter dem Mikroskop als sechsseitige Säulen, verlieren beim Erwärmen viel Krystallwasser und gehen dann bei stärkerem Erhitzen *ohne Feuererscheinung*

unter Verbreitung von etwas Phosphorgeruch in eine weißse undurchsichtige Masse über, welche stellenweise röthlich gefärbt ist und beim Auflösen in Wasser eine trübe gelblich-rothe Flüssigkeit giebt.

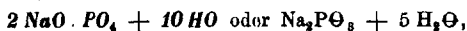
Dieses Salz enthält also kein Constitutionswasser.

Das neutrale unterphosphorsaure Natron löst sich in ungefähr der dreifsigfachen Menge kaltem, viel leichter in heißem Wasser auf; die Lösung reagirt schwach alkalisch, liefert aber beim Eindampfen nicht wieder die ursprünglichen Krystalle, sondern ein Gemisch von diesen mit nadel- und tafelförmigen Krystallen des sauren und wahrscheinlich auch noch eines dritten Salzes (des leicht verwitterbaren). Da das Salz also nicht von seiner Mutterlauge vollständig zu trennen ist, habe ich es nur durch Pressen zwischen Fließpapier möglichst gereinigt und dann den Krystallwassergehalt und die Menge des aufnehmbaren Sauerstoffs bestimmt.

0,606 Grm. Salz hinterließen bei 100° C. getrocknet 0,345 Grm., hatten also 0,260 Wasser oder 42,97 pC. verloren.

0,517 Grm. Salz entfärbten 60 CC. einer Lösung von übermangansaurem Kali, von welcher 1 CC. entsprach 0,0003 Sauerstoff, sie nahmen also 0,018 Grm. oder 3,67 pC. Sauerstoff auf.

Die hiernach wohl schon festzustellende Formel des Salzes ist



welche 41,8 pC. Krystallwasser und 3,71 pC. aufnehmbaren Sauerstoff verlangt.

Unterphosphorsaures Bleioxyd,
 $2 \text{PbO} \cdot \text{PO}_4 \text{ oder } \text{Pb} \cdot \text{P} \cdot \Theta_3.$

Wie schon bemerkt giebt das saure unterphosphorsaure Natron mit neutralem wie basischem essigsaurem Bleioxyd Niederschläge, welche in ihrer Zusammensetzung identisch sind, d. h. immer auf ein Aequivalent Säure 2 Aequivalente Bleioxyd enthalten und schon beim Trocknen an der Luft vollkommen wasserfrei werden.

Das unterphosphorsaure Bleioxyd ist ein sehr weißes

Pulver, unlöslich in Wasser, verdünnter Essigsäure und Unterphosphorsäure, aber löslich in verdünnter Salpetersäure; trotzdem kann die Unterphosphorsäure auch mittelst salpetersauren Bleioxyds aus dem sauren Natronsalz ausgefällt werden, es ist nur ein großer Ueberschuss des Fällungsmittels nothwendig; von Schwefelsäure wird das Salz leicht zerlegt.

Das unterphosphorsaure Bleioxyd kann auf 120° C. erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden, aber bei etwas höherer Temperatur verglimmt es (ohne dass Wasser entweicht) zu einem schwarzen Pulver; bei Verbrennung etwas größerer Mengen in einem Tiegelchen ist der Rückstand nur auf der Oberfläche schwarz, wo der Sauerstoff der Luft sofort in der zur vollkommenen Oxydation nöthigen Menge vorhanden ist. Die unteren Schichten aber sind grau oder weißlich; dann ist auch ein schwacher Phosphorgeruch bei dem Verbrennungsproceß bemerkbar. Deshalb stimmt auch die Gewichtszunahme in Wirklichkeit nicht mit der Rechnung genau überein; dieselbe betrug bei einem Versuche für 1,705 Grm. unterphosphorsaures Bleioxyd 0,035 Grm., während die Formel $2 PbO \cdot PO_4 + O = 2 PbO \cdot PO_5$ eine Gewichtszunahme von 0,047 Grm. verlangen würde. H. Rose hat die schwarze Masse, welche bei der Erhitzung des phosphorigsauren Bleioxyds zurückbleibt, analysirt und die Formel $5 PbO \cdot 2 PO_5$ für sie gefunden.

Der Rückstand löst sich erst nach längerem Kochen in Salpetersäure vollständig auf.

Die Analyse des unterphosphorsauren Bleioxyds führte ich in der Weise aus, dass ich die Menge der Säure mittelst übermangansauren Kalis in dem mit verdünnter Schwefelsäure erwärmten Salz bestimmte und in einer anderen Portion des Salzes durch Auflösen in Salpetersäure, Fällung mittelst Schwefelsäure u. s. w. das Bleioxyd als schwefelsaures Bleioxyd wog.

0,100 Grm. unterphosphorsaures Bleioxyd verlangten z. B. 9,4 CC. einer Chamäleonlösung, von welcher 1 CC. entsprach 0,00029 Sauerstoff, also im Ganzen 0,00273 Sauerstoff, während die Rechnung (286 : 8) eine Sauerstoffaufnahme von 0,00279 erfordert; diese 0,00273 Sauerstoff entsprechen 0,02149 Unterphosphorsäure, was also 21,49 Theilen Unterphosphorsäure in 100 Theilen Salz entspricht.

1,050 Grm. unterphosphorsaures Bleioxyd lieferten 1,101 schwefelsaures Bleioxyd, welches 0,810 Bleioxyd enthält und einem Procentgehalt von 77,14 Bleioxyd entspricht.

	Berechnet		Gefunden
$2 PbO$	223	77,97	77,14
PO_4	63	22,03	21,49.

Ich bin eben mit der Reindarstellung anderer unterphosphorsaurer Salze beschäftigt und werde später über das Ergebnifs dieser Untersuchungen berichten; ich will deshalb auch vorerst noch keine Vermuthungen über die wahrscheinliche Constitution der Unterphosphorsäure aussprechen. Mittheilungen über Versuche zur synthetischen Darstellung der Unterphosphorsäure durch Wechselwirkung zwischen phosphoriger Säure und Phosphorsäure, resp. deren Derivaten *), sowie zur Ermittlung der günstigsten Bedingungen für ihre Bildung bei der Oxydation des Phosphors behalte ich gleichfalls einer zweiten Abhandlung vor.

W o r m s, März 1877.

*) Ich habe Unterphosphorsäure in einer von Merck in Darmstadt bezogenen phosphorigen Säure gefunden. Letztere gab anfangs keine, später aber sehr starke Salzsäurereaction; vermuthlich enthielt dieselbe ein Oxychlorid, welches durch Wasser in Unterphosphorsäure und Salzsäure zerfällt.

