

Ueber die Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure.

Von

H. REINSCH.

Dieser Gegenstand ist schon von mehreren Chemikern, in der neuesten Zeit noch von Schönbein und Buchner j., untersucht worden, ohne jedoch denselben vollkommen aufzuklären. Als ich vor einiger Zeit Phosphorsäure in einem langhalsigen Kolben bereitete, welchen ich mit einer Gasentbindungsröhre, die unter Wasser mündete, versehen hatte, und die Säure schon eine ziemliche Concentration erlangt hatte, entwickelte sich gegen das Ende der Operation mit einer Art Explosion plötzlich eine grosse Menge Stickoxydgas, und hierauf war die zurückbleibende Phosphorsäure fast vollkommen frei von jeder Oxydationsstufe des Stickstoffes. Diess rief mir die interessante Beobachtung Rose's (s. d. Journal B. XX. S. 485) über die Bildung und Zersetzung des schwefelsauren Stickoxyds in's Gedächtniss und brachte mich auf die Vermuthung, dass bei der Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure eine ähnliche Verbindung dieses Gases mit der Phosphorsäure gebildet werde, denn wie anders konnte diese Explosion erklärt werden, als dass das phosphorsaure Stickstoffoxyd bis zu einer gewissen Concentration der Säure bestehen könne, dieses sich aber bei stärkerer Concentration plötzlich zersetze, weil die Phosphorsäure nicht wie die Schwefelsäure flüchtig ist, sich also auch keine flüchtige Verbindung beider Stoffe bilden kann?

Die nachfolgende Untersuchung ist ganz geeignet, obige Ansicht zu bestätigen. Schönbein sagt in seiner Abhandlung*), dass man allgemein anzunehmen scheine, dass der Phosphor durch Salpetersäure sogleich auf das Maximum seiner Oxydation gebracht werde, was ich kaum glaube, da es gewiss ist, dass jeder Körper, welcher mehrere Oxydationsstufen mit dem Sauerstoffe einzugehen fähig ist, bei der Oxydation niemals

*) Dies. Journ. XVI. 121.

Journ. f. prakt. Chemie. XXVIII. 7.

direct in die höchste Stufe übergeht, sondern stets von der niederen Stufe in die höhere. Der Schwefel z. B. verbrennt nicht sogleich zu Schwefelsäure, sondern zur schwefligen Säure, und diese verwandelt sich erst nach und nach in Schwefelsäure; das Eisen wird stets erst in Oxydul, dann in Oxyd-Oxydul und zuletzt in Oxyd verwandelt etc. Eben so geschieht es bei dem Phosphor, was man bei einer sorgfältigen Beobachtung leicht wahrnehmen kann. Bringt man nämlich eine ziemliche Menge, etwa 1 Quent., Phosphor in gewöhnliche käufliche Salpetersäure und erwärmt die Säure nur gering, so bilden sich in dem geschmolzenen Phosphor eine Menge gelblich-rother Flocken, welche, sobald sie mit der Säure in Berührung kommen, unter Brausen mit Gasentwicklung aufgelöst werden; zugleich entstehen weisse, nach Knoblauch riechende Dämpfe. Es bildet sich demnach stets bei der Oxydation des Phosphors zuerst Phosphoroxyd, welches eben jene gelblich-rothen, sich im Phosphor ausscheidenden Flocken sind, das Phosphoroxyd verwandelt sich bei der Berührung mit der Salpetersäure in phosphorige Säure, und diese wird sogleich durch den Ueberschuss der Salpetersäure in Phosphorsäure umgewandelt. Da ich bemerkt hatte, dass sich bei der Oxydation des Phosphors in Salpetersäure bei abgeschlossener Luft nur sehr wenig Stickoxydgas bildete, so machte ich folgende Reihe von Versuchen, um das verschiedene Verhalten des Phosphors unter Zutritt der Atmosphäre und ohne dieselbe, bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur genau kennen zu lernen.

1) Ein Theil Phosphor wurde unter 75 p. C. Weingeist geschmolzen und mit diesem bis zum Erkalten geschüttelt, wodurch er in ein grübliches Pulver verwandelt wurde; nachdem der Weingeist abgegossen und das Phosphorpulver durch wiederholtes Waschen mit Wasser vom anhängenden Alkohol befreit worden war, wurde es mit 6 Theilen reiner Salpetersäure von 30° Beck in einem langhalsigen Kölbchen übergossen und unverstopft bei einer Temperatur, welche von +3° bis +7° R. wechselte, der Ruhe überlassen. Während der ersten Nacht hatten sich die Phosphorstückchen mit vielen Bläschen besetzt und eine gelbröthliche Farbe angenommen; als ich das Gemenge umschüttelte, lösten sich die Bläschen ab und nun schien die Säure keine Wirkung mehr auf den Phosphor auszuüben, denn

während 3 Wochen hatte sich kein einziges Luftbläschen mehr gebildet; daraus ergibt sich, dass der Phosphor bei niedriger Temperatur unter Zutritt der Luft von Salpetersäure kaum oxydirt wird. Bemerken muss ich noch, dass sich bei diesem Versuche die Säure auch nicht im Geringsten gefärbt und sich der Phosphor mit einer feinen Oxydschicht überzogen hatte.

2) 1 Th. Phosphor wurde, ganz wie im vorigen Versuche, mit Alkohol behandelt und mit 6 Theilen reiner Salpetersäure von der angegebenen Concentration in einem ähnlichen Kölbchen übergossen, welches sogleich mit einem luftdicht schliessenden Kork und einer Gasentbindungsröhre versehen wurde, die in einen pneumatischen, mit Wasser gefüllten Apparat tauchte. Während der ersten Nacht hatten sich sehr viele Bläschen gebildet und die Flüssigkeit hatte eine grünliche Farbe angenommen, während der von der Flüssigkeit nicht erfüllte Theil des Kölbchens mit rothen Dämpfen angefüllt war; ich stürzte nun über die Gasentwicklungsröhre ein mit Wasser gefülltes Fläschchen, um das sich entwickelnde Gas aufzufangen. Die Einwirkung der Säure auf den Phosphor wurde immer lebhafter, binnen 8 Stunden war etwas mehr als 1 Cubikzoll Gas entwickelt worden. Das mit Gas angefüllte Fläschchen wurde in eine Lösung von Eisenvitriol gebracht; nach Verlauf von einigen Stunden war das Gas bis auf eine kleine Luftblase absorbirt worden, während sich die Lösung dunkelbraun gefärbt hatte, es bestand demnach aus reinem Stickstoffoxyd. Während der zweiten Nacht hatte sich die Säure schön blau gefärbt, die Gasentwicklung hatte noch zugenommen, so dass am andern Tage in derselben Zeit $1\frac{1}{2}$ Cubikzoll reines Stickstoffoxydgas aufgefangen werden konnten. Die Oxydation dauerte gegen 14 Tage unter beständiger Gasentwicklung fort, ohne dass die Säure ihre blaue Färbung verloren hatte; allein an einem Tage waren die Sonnenstrahlen auf das Kölbchen gefallen, wodurch die Gasentwicklung etwas vermehrt worden war, während sie in der Nacht geringer wurde, wodurch Wasser in das Kölbchen gezogen wurde; dadurch war die Säure mit der Hälfte ihres Volumens Wasser verdünnt worden und hatte ihre blaue Färbung verloren, dennoch ging die Gasentwicklung, jedoch bedeutend schwächer als früher, fort. Der Phosphor hatte dabei keine gelblich-rote Farbe angenommen,

sondern war fast ganz weiss geworden. Aus diesem Versuche ergibt sich demnach, dass bei abgeschlossener Luft die Oxydation des Phosphors auch bei niedriger Temperatur fortschreitet, sich dabei die eigenthümliche blaue Verbindung der Salpetersäure mit Stickoxyd (nach Fritzsche's Untersuchung wasserfreie salpetrige Säure?) bildet, während sich reines Stickoxydgas entwickelt.

Das eigenthümliche Verhalten des Phosphors, beim Zutritte der Luft während niedriger Temperatur nur schwach von Salpetersäure angegriffen zu werden, scheint mit der Oxydation desselben in Verbindung zu stehen, ähnlich wie das Eisen (im sogenannten passiven Zustande) seine Unauflöslichkeit in concentrirter Salpetersäure auch einer sehr dünnen Oxydschicht verdankt; ein anderer Grund möchte noch der sein, dass sich die entwickelnde salpetrige Säure durch den Einfluss der Luft immer sogleich wieder in Salpetersäure verwandelt, die Oxydation der Körper aber nach den wichtigen Untersuchungen von Millon (*s. Poggend. Ann. Bd. LVII. S. 281*) von der salpetrigen Säure abhängt.

Die Ueberziehung des Phosphors mit einer dünnen Oxydschicht lässt sich sehr schnell bewerkstelligen, wenn man das offene Gläschen dem Einflusse der Sonnenstrahlen aussetzt.

3) 1 Theil Phosphor wurde mit 6 Th. reiner Salpetersäure in einem ähnlichen, mit Gasentwickelungsröhre versehenen Kölbchen übergossen und hierauf zum Kochen erhitzt. Die Einwirkung der Säure war sehr lebhafte, so dass sie öfters überzusteißen drohte; das sich dabei reichlich entwickelnde Gas wurde unter Wasser aufgefangen und mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in Berührung gebracht. Es wurde davon nur der vierte Theil absorbirt und die Lösung schwach braun gefärbt; daraus geht hervor, dass die Einwirkung der Salpetersäure auf Phosphor bei niedriger Temperatur eine ganz andere sei als bei höherer, denn aus dem Versuche unter 2) hat sich ergeben, dass bei einer Temperatur von $+3$ bis $+7^{\circ}\text{R.}$ reines Stickstoffoxydgas entwickelt werde, während sich bei einer Temperatur, welche sich der Kochhitze des Wassers nähert, ein Gas entwickelt, das nur zum vierten Theile von schwefelsaurer Eisenoxydullösung absorbirt wurde. Das rückständige Gas

dern reines Stickgas. Da sich bei niedriger Temperatur eine Verbindung von Salpetersäure mit Stickstoffoxyd bildet, so ist diese bei höherer Temperatur vermieden und es entsteht durch Zersetzung des Stickstoffoxyds, welches seinen ganzen Sauerstoff an den Phosphor abgibt, Phosphorsäure; ein anderer Theil Stickoxydgas verbindet sich mit der Phosphorsäure zu phosphorsaurem Stickoxyd und ein geringer Theil desselben entweicht endlich mit dem sich bildenden Stickgase.

4) 1 Theil Phosphor wurde nach und nach in 6 Th. kochende reine Salpetersäure, welche sich in einer sehr geräumigen tubulirten Retorte befand, eingetragen; der Hals der Retorte mündete in eine nicht dicht schliessende Vorlage, so dass die atmosphärische Luft ungehindert zuströmen konnte; der Tubulus der Retorte war nur ganz locker mit einem eckigen Glasstüpsel verschlossen, so dass auch durch diesen die Luft auf die Säure wirken konnte. Es entwickelten sich dabei fortwährend rothe Dämpfe, welche sich in dem Halse des Kolbens verdichteten und eine dunkelblaue Flüssigkeit bildeten. Die Oxydation des Phosphors geht auf diese Weise viel schneller von Statten als bei abgeschlossener atmosphärischer Luft. Aus der grossen Menge sich bildender salpetriger Säure ergiebt sich hinlänglich, dass hierbei eine grosse Menge Stickstoffoxyd entwickelt werden müsse, es wirkt deshalb hier der atmosphärische Sauerstoff mit ein, welcher von der kochenden Säure immer absorbirt wird und die Oxydation des Phosphors zugleich mit befördert, nur bei abgeschlossener Luft scheint der Phosphor zersetzend auf das Stickoxydgas einzuwirken. Die Bereitung der Phosphorsäure aus Phosphor und Salpetersäure wird sich demnach auf die eben angegebene Weise am vorteilhaftesten bewerkstelligen lassen.

Da gegen das Ende der Operation gewöhnlich ein Punkt eintritt, wo sich das Stickstoffoxydgas in grosser Menge entwickelt, so versuchte ich, ob aus der concentrirten Säure, bevor jene Entwicklung eintritt, vielleicht eine krystallinische Verbindung der Phosphorsäure mit dem Stickstoffoxydgas durch Abkühlung erhalten werden könnte, allein selbst durch eine 8stündige Abkühlung bei -20°R. blieb die Phosphorsäure sirupartig.

5) 1 Th. Phosphor wurde mit 6 Th. reiner, zuvor mit eben so viel Wasser verdünnter Salpetersäure übergossen und

die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt; dabei entwickelten sich viele weisse Dämpfe von phosphoriger Säure und nur sehr wenig Stickstoffgas. Lässt man die Dämpfe aus der Röhre in die Luft streichen, so leuchten dieselben, sie enthalten aber keinesweges Phosphorwasserstoffgas, wie Einige der Meinung waren, sondern phosphorige Säure mit mechanisch fortgerissenem Phosphordampfe, was sich leicht daran erkennen lässt, dass sich, wenn die Röhre unter Wasser gebracht wurde, eine Menge feiner Phosphorflöckchen abschieden. Nachdem die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht hatte, war der Phosphor fast noch gar nicht angegriffen worden.

Schlussfolgerungen.

1) Der Phosphor wird bei Zutritt der atmosphärischen Luft und bei niedriger Temperatur von Salpetersäure nur wenig angegriffen, indem er sich mit einer Schicht Oxyd überzieht.

2) Bei Abschluss der atmosphärischen Luft und niedriger Temperatur entwickelt sich bei Einwirkung der Salpetersäure auf Phosphor reines Stickstoffoxydgas und die Salpetersäure färbt sich blau, die Oxydation schreitet fort, ohne dass sich der Phosphor mit Oxyd überzieht.

3) Die kochende Salpetersäure wirkt bei abgeschlossener Luft so auf den Phosphor, dass sich auch das entwickelnde Stickstoffoxyd fast vollkommen in Sauerstoff, welcher von dem Phosphor aufgenommen wird, und in Stickgas zersetzt.

4) Bei Mitwirkung der atmosphärischen Luft während der Oxydation des Phosphors durch kochende Salpetersäure wird das Stickstoffoxydgas nicht zersetzt, sondern die Atmosphäre giebt einen Theil Sauerstoff zur Oxydation des Phosphors her und verwandelt jenes Gas in salpetrige Säure.

5) Eine mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnte Salpetersäure wirkt auf den Phosphor bei Kochhitze nur sehr schwach ein, es bildet sich dabei kein Phosphorwasserstoffgas.
