

## Wasserstoffverbindungen des Phosphors.

323. Drei Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff sind bekannt. Der gasförmige Phosphorwasserstoff  $\text{PH}_3$ , der flüssige  $\text{P}_2\text{H}_4$  und der feste  $\text{P}_{12}\text{H}_6$ . Die beiden letzten sind bedeutungslos.

### Gasförmiger Phosphorwasserstoff $\text{PH}_3$ .

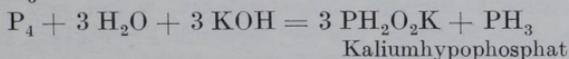
Molekulargewicht 33,79.

324. Dieser Körper kann direkt aus den Elementen entstehen, wenn naszierender Wasserstoff auf Phosphor einwirkt. Man erhält ihn außerdem:

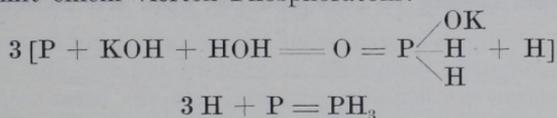
1. Durch Einwirkung von Wasser oder Chlorwasserstoff auf Phosphorkalzium:



2. Durch Einwirkung von Phosphor auf Alkali- oder Erdalkali-hydroxyde in Gegenwart von Wasser; es entsteht Hypophosphit und  $\text{PH}_3$ :

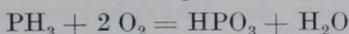


Der Verlauf der Reaktion ist der folgende: Ein Phosphoratom bemächtigt sich eines Sauerstoffsatom und —OK, drei Atome naszierenden Wasserstoffs werden frei. Zwei davon werden durch das Phosphoratom gebunden, das dritte bleibt frei. Wiederholt sich dieser Vorgang dreimal, so verbinden sich die drei nicht gebundenen Wasserstoffatome mit einem vierten Phosphoratom:



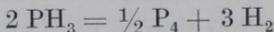
Bei den beiden eben beschriebenen Darstellungsweisen bildet sich immer eine bestimmte Menge flüssigen Phosphorwasserstoffs  $\text{P}_2\text{H}_4$ . Dieser entzündet sich an der Luft von selbst. Seine Gegenwart verursacht deswegen die Entflammung des  $\text{PH}_3$ , sowie dieser mit Sauerstoff in Berührung kommt. Deswegen muß man mit einem Apparat arbeiten, den man zuvor mit einem indifferenten Gas gefüllt hat (Wasserstoff).

325. Reiner Phosphorwasserstoff (siehe später) ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Gas, das sich bei  $-82^\circ$  verflüssigt. Er besitzt einen widerlichen Geruch und ist sehr giftig. An der Luft entzündet er sich nicht von selbst; angezündet verbrennt er mit einer weißen leuchtenden Flamme unter Verwandlung in Metaphosphorsäure:



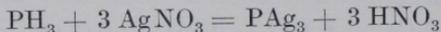
Enthält er flüssigen Phosphorwasserstoff, so entzündet er sich von selber. Er ist kein sehr beständiger Körper. Der zwischen Kohlen-

elektroden überspringende Funken zersetzt ihn; dabei findet eine Vergrößerung des Volumens um die Hälfte statt:



Obleich der Phosphor das Analogon des Stickstoffs ist, so gleicht der Phosphorwasserstoff nicht vollständig dem Ammoniak. Er löst sich nicht in Wasser auf und bildet kein Hydroxyd  $\text{PH}_4\text{OH}$ . Dagegen verbindet er sich mit der Chlor-, Jod- und Bromwasserstoffsäure und gibt so kristallinische Verbindungen der Formel  $\text{PH}_4\text{Hal}$ ., die mit den entsprechenden Ammoniumsalzen isomorph sind. Das sind die wenig beständigen Phosphoniumsalze. Wasser zerlegt sie in Säure und Phosphorwasserstoff. Diese Umsetzung gestattet die Darstellung von reinem  $\text{PH}_3$ , der frei von  $\text{P}_2\text{H}_4$  ist.

Phosphorwasserstoff wirkt auf Silber- und Kupfersalze ein unter Bildung von Phosphüren. Die Reaktion ist reversibel.



**326.** Flüssiger Phosphorwasserstoff  $\text{P}_2\text{H}_4$ . Das gasförmige Gemisch der Phosphorwasserstoffe  $\text{PH}_3$  und  $\text{P}_2\text{H}_4$ , das man durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Phosphorkalzium erhält, wird in eine stark abgekühlte U-förmige Röhre geleitet, wobei sich  $\text{P}_2\text{H}_4$  kondensiert. Es ist eine farblose, bei  $58^\circ$  siedende Flüssigkeit, deren Dämpfe sich an der Luft von selbst entzünden. Licht zersetzt sie in  $\text{PH}_3$  und festen Phosphorwasserstoff  $\text{P}_{12}\text{H}_6$ , den man so darstellt.  $\text{P}_2\text{H}_4$  besitzt, obgleich dem Hydrazin entsprechend, nicht dessen Eigenschaften und bildet keine Salze.

Fester Phosphorwasserstoff  $\text{P}_{12}\text{H}_6$  ist ein fester, gelb gefärbter Körper, der sich an der Luft bei  $160^\circ$  entzündet. Durch Kryoskopie seiner Lösung in Phosphor hat man sein Molekulargewicht festgestellt.

## Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen.

**327.** Der Phosphor bildet mit den Halogenen Verbindungen des Typus  $\text{PR}_3$  und  $\text{PR}_5$ . Außerdem kennt man eine Jodverbindung  $\text{P}_2\text{J}_4$ . Die Verbindungen des Typus  $\text{PR}_5$  sind im allgemeinen wenig beständig. Sie sind bestrebt in  $\text{PR}_3 + \text{R}_2$  zu zerfallen. Ihre Beständigkeit nimmt mit dem Metalloidcharakter des sie bildenden Halogens ab. So ist  $\text{PFl}_5$  durch Wärme nicht zersetzbar;  $\text{PCl}_5$  zersetzt sich leicht, und  $\text{PJ}_5$  ist kaum bekannt. Die Chlorverbindungen sind die bei weitem wichtigsten und die einzigen, die hier eingehender besprochen werden sollen. Im übrigen sind die Eigenschaften der Brom-, Jod- und Fluorverbindungen denen der Chlorverbindungen sehr ähnlich.

Erwähnt sei indessen das Phosphorpentafluorid  $\text{PFl}_5$ , ein selbst noch bei sehr hoher Temperatur beständiges Gas, dessen Dampfdichte normal ist. Das beweist absolut sicher die Fünfwertigkeit des Phosphors.