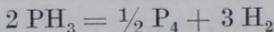
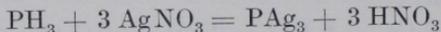


elektroden überspringende Funken zersetzt ihn; dabei findet eine Vergrößerung des Volumens um die Hälfte statt:



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 PH_4OH . Dagegen verbindet er sich mit der Chlor-, Jod- und Bromwasserstoffsäure und gibt so kristallinische Verbindungen der Formel PH_4Hal ., 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 PH_3 , der frei von P_2H_4 ist.

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



326. Flüssiger Phosphorwasserstoff P_2H_4 . Das gasförmige Gemisch der Phosphorwasserstoffe PH_3 und P_2H_4 , das man durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Phosphorkalzium erhält, wird in eine stark abgekühlte U-förmige Röhre geleitet, wobei sich P_2H_4 kondensiert. Es ist eine farblose, bei 58° siedende Flüssigkeit, deren Dämpfe sich an der Luft von selbst entzünden. Licht zersetzt sie in PH_3 und festen Phosphorwasserstoff P_{12}H_6 , den man so darstellt. P_2H_4 besitzt, obgleich dem Hydrazin entsprechend, nicht dessen Eigenschaften und bildet keine Salze.

Fester Phosphorwasserstoff P_{12}H_6 ist ein fester, gelb gefärbter Körper, der sich an der Luft bei 160° 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 PR_3 und PR_5 . Außerdem kennt man eine Jodverbindung P_2J_4 . Die Verbindungen des Typus 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 PFl_5 durch Wärme nicht zersetzbar; PCl_5 zersetzt sich leicht, und 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.

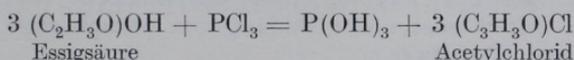
Erwähnt sei indessen das Phosphorpentafluorid PFl_5 , ein selbst noch bei sehr hoher Temperatur beständiges Gas, dessen Dampfdichte normal ist. Das beweist absolut sicher die Fünfwertigkeit des Phosphors.

Die beiden Chlorverbindungen PCl_3 und PCl_5 werden durch Einwirkung von Chlor auf Phosphor erhalten. Ist dieser im Überschuß vorhanden, so erhält man PCl_3 , im entgegengesetzten Fall bildet sich PCl_5 .

328. Phosphortrichlorid PCl_3 ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch, die bei 78° siedet. Es ist ein Säurechlorid, das auf Wasser unter Austausch seines Chlors gegen OH einwirkt (vgl. 150), wobei phosphorige Säure entsteht. Diese Reaktion geht auch mit Körpern des Typus ROH vor sich:



Daher dient Phosphortrichlorid oft zur Darstellung von Säurechloriden:

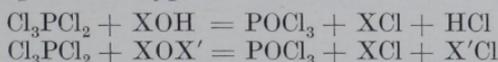


329. Phosphorpentachlorid PCl_5 ist ein fester, gelblich weißer Körper von stark stechendem Geruch, der an feuchter Luft raucht. Bei gegen 100° beginnt er sich zu verflüchtigen und sublimiert, ohne zu schmelzen, bei 150° , da sein Siedepunkt niedriger ist als sein Schmelzpunkt. Es handelt sich allerdings hier nicht um ein wahres Sieden, sondern um eine Dissoziation. Der Dampf besitzt tatsächlich eine Dichte, die niedriger als 104 ($\text{H} = 1$) ist, die der Formel PCl_5 entsprechen würde, aber höher als 52, der Dichte eines Gemisches von $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$. Der Dampf des Phosphorpentachlorid besteht also aus einem Gemisch von PCl_3 , von Cl_2 und von nicht dissoziiertem PCl_5 , einem Gemisch, dessen Dampfspannung bei 150° gleich einer Atmosphäre ist. In den kalten Teilen des Apparates verbinden PCl_3 und Cl_2 sich wieder, das Pentachlorid setzt sich ab. Bei 300° ist die Dissoziation vollständig.

Im Pentachlorid sind zwei Chloratome weniger fest gebunden als die anderen und werden leicht vom Phosphor abgegeben. Daher wird dieser Körper recht oft als Chlorierungsmittel verwendet, da er Chlor im Entstehungszustand liefert. Auf Wasser wirkt er etwas anders als die andern Säurechloride ein. Die beiden beweglichen Chloratome tauscht er gegen ein Sauerstoffatom ein, und es entsteht Phosphoroxychlorid POCl_3 :



Dieselbe Reaktion geht mit allen Hydroxyden vor sich und mit den meisten Körpern des Typus XOX' :



Phosphorpentachlorid wird sehr häufig verwendet, um Hydroxyde oder Oxyde in Chlorverbindungen zu verwandeln. Dabei muß man zum Ersatz von einem Sauerstoffatom ein Molekül Pentachlorid verwenden (vgl. 150).

330. Phosphoroxychlorid POCl_3 entsteht durch Einwirkung des Wassers auf Phosphorpentachlorid. Man kann es auch durch Oxydation des Trichlorids mit KClO_3 erhalten. Es ist eine farblose, an der

Luft rauchende und bei 10° siedende Flüssigkeit, das Chlorid der Phosphorsäure.

Bromverbindungen des Phosphors.

Phosphortribromid PBr_3 ist eine sehr schwere Flüssigkeit, $D = 2,92$, die bei 174° siedet. Das Pentabromid ist fest und bildet gelbe Kristalle.

Jodverbindungen des Phosphors.

Das Vorhandensein eines Pentajodids ist zweifelhaft, aber man kennt ein Trijodid PJ_3 , das in purpurroten Blättern kristallisiert, und ein Dijodid PJ_2 oder P_2J_4 . Dieses bildet kristallinische rote Nadeln und zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von phosphoriger Säure, Jodwasserstoff und Phosphor:

