

### 284. Julius Thomsen: Die Darstellung krystallisirter unterphosphoriger Säure.

(Eingegangen am 13. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In den Handbüchern der Chemie wird die unterphosphorige Säure als eine dickflüssige, nicht krystallisirende Flüssigkeit beschrieben, und es ist mir nicht bekannt, dass Jemand die Säure zum Krystallisiren hat bringen können. Da ich für meine Untersuchungen eine grössere Quantität dieser Säure im reinen Zustande darstellen musste, versuchte ich gleichzeitig die Krystallisation der Säure hervorzubringen; denn es schien mir wahrscheinlich, dass sie ebenso wie die übrigen Säuren des Phosphors krystallinisch sein musste.

In der That gelang es mir in ganz einfacher Art, die Säure zu krystallisiren. Die Säure,  $\text{PO}_2\text{H}_3$ , bildet eine schneeweisse, wohlkrystallisirte Masse, deren einzelne Krystalle oft ziemlich gross sind, über deren Form es aber schwer ist zu urtheilen, da der Schmelzpunkt der Säure bei  $+17^{\circ}.4$  C. liegt, und sie deshalb bei der jetzigen Sommertemperatur schnell schmelzen.

Die Darstellung, welche ich benutzt habe, ist die folgende. Es werden 285 Grm. oder ein Molekül reines unterphosphorigsaures Barytsalz,  $\text{Ba}(\text{PO}_2\text{H}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , in etwa 5 Liter Wasser gelöst und mit einem Molekül oder 98 Grm. Schwefelsäure,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , welche vorher mit ihrem 3—4fachen Gewicht Wasser verdünnt wird, zersetzt. Von gewöhnlicher concentrirter Säure wird man ungefähr 101.5 Grm. gebrauchen. Man schüttelt die Flüssigkeit gut, und lässt sie alsdann bis zum nächsten Tage stehen, damit das Baryumsulphat sich absetzen kann, denn eine Filtrirung ist äusserst mühsam. Man zieht alsdann mittelst eines Hebers die völlig klare Flüssigkeit ab, und decantirt den Niederschlag.

Die erhaltene Lösung der unterphosphorigen Säure, die kaum eine Spur von Baryt mehr enthält, wenn man die richtigen Quantitäten abgewogen hat, wird nun rasch anfangs in Porcellanschalen kochend eingedampft. Wenn die Flüssigkeit bis auf etwa  $\frac{1}{10}$  ihres ursprünglichen Volumens eingedampft ist, wird die fernere Concentration in einer Platinaschale ausgeführt, indem man ein Thermometer in die Flüssigkeit taucht, um die Temperatur controlliren zu können. Da der Quecksilberbehälter des Thermometers ganz von der Flüssigkeit bedeckt sein muss, ohne den Boden des Gefässes zu berühren, ist es nicht zweckmässig, mit geringeren Quantitäten als etwa 200 Grm. unterphosphorigsaurem Barytsalz zu arbeiten, weil im entgegengesetzten Falle die resultirende concentrirte Säure ein zu geringes Volumen giebt. Die Erwärmung der Platinschale geschieht durch eine mit Drathnetz gedeckte Gasflamme, damit sich die Wärme über den Boden des Gefässes gleichmässig vertheile. Die Concentration wird nun

fortgesetzt, indem man die Temperatur allmählig bis  $105^{\circ}$  steigen lässt, bei welcher Temperatur der grösste Theil des Wassers verflüchtigt wird. Bei dieser Temperatur färbt sich die Flüssigkeit gewöhnlich etwas, indem sich eine ganz geringe Quantität eines fremden Körpers ausscheidet (ich habe ihn nicht untersucht, vielleicht ist es Arsen), und auch eine ganz geringe Menge Barytsalz sich niederschlagen kann. Die Flüssigkeit, welche fast das reine Hydrat ist, wird alsdann heiss durch ein gewaschenes Filter filtrirt, wodurch eine völlig farblose Flüssigkeit resultirt; die Filtrirung verläuft schnell. Die Flüssigkeit wird in der gereinigten Platinschale weiter concentrirt, ohne zu sieden; indem man die Temperatur allmählig auf  $110^{\circ}$  bringt, und nachdem man eine Viertelstunde lang diese Temperatur erhalten hat, lässt man sie allmählig bis  $130^{\circ}$  steigen, indem man das Sieden vermeidet. Die Säure fliesst nun ganz ruhig, zeigt keine Luftblasen und auch keinen Geruch an Phosphorwasserstoff, dampft aber etwas, indem sich etwas Säure verflüchtigt. Durch vorsichtiges Erwärmen kann man die Temperatur gar bis auf  $138^{\circ}$  bringen, ohne dass eine Zersetzung eintritt. Wenn die Säure etwa 10 Minuten auf  $130^{\circ}$  erwärmt gewesen ist, wird die Flamme entfernt, die Säure abgekühlt, in ein mit Stöpsel versehenes Glasgefäss gegossen. Wenn richtig gearbeitet worden, ist die Säure nun genau das Hydrat  $\text{PO}_2 \text{H}_3$ ; die Analyse giebt über 98 pCt. unterphosphoriger Säure; der Rest ist phosphorige Säure oder Phosphorsäure. Man kühlt nun das Glasgefäss bis einige Grad unter  $0^{\circ}$  ab, berührt den Boden mit einer Glasstange, wenn die Krystallisation nicht schon eingetreten ist, und lässt alsdann stehen. Die Säure erstarrt dann zu einer weissen, in grossen Blättern krystallisirten Masse.

Wenn die krystallisirte Säure der gewöhnlichen Lufttemperatur ausgesetzt wird, schmilzt sie allmählig, erstarrt aber wieder, wenn man das Gefäss in kaltes Wasser setzt. Die unterphosphorige Säure zeigt ebenso wie die anderen Säuren des Phosphors in schöner Art die Phänomene der Ueberschmelzung. Selbst nicht völlig concentrirte unterphosphorige Säure scheidet zahlreiche Krystalle ab, wenn man einige schon fertiggebildete Krystalle der Säure in die abgekühlte Flüssigkeit hineinwirft. — Ich werde nächstens über die allgemeinen physikalischen Eigenschaften dieser und der übrigen Säuren des Phosphors berichten.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Juli 1874.