



Hilfsbuch für den Chemieunterricht in Seminaren

Busemann, Libertus

Leipzig, 1906

Kap. 22. Phosphor. Eigenschaften. Versuche. Phosphorige Säure, Phosphorsäure; phosphorsaurer Kalk. Roter Phosphor. Phosphor als Gift; Gegenmittel. Vorkommen. Düngung mit "Superphosphat" und Guano.

[urn:nbn:de:hbz:466:1-80859](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-80859)

Pilzkrankheiten, als Bestandteil des „Brustpulvers“, um Stuhlgang zu erzwingen, als abführendes Mittel bei Stallvieh.

Aufg. 1. a) Wieviel Schwefel, b) wieviel Metall ist enthalten in FeS , CuS , ZnSO_4 , FeSO_4 , CuSO_4 ? 2. Wie nennt man gewöhnlich CaSO_4 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , CuSO_4 , FeSO_4 ? 3. Wieviel H_2SO_4 kann man erhalten aus 5 g Schwefel? aus 40 g Kupferkies (wenn aller Schwefel verbrennt)? 4. H_2S lässt sich leicht anzünden; Verbrennungsprodukte? 5. Vergl. die Affinität des Schwefels zu Wasserstoff und zu Sauerstoff. 6. Warum sind in den Schwefelsäurefabriken nicht auch Wände aus Stein, Eisen, Kupfer oder Holz brauchbar? 7. Kupfernes und messingenes Geschirr lässt sich mit verdünnter Schwefelsäure blank putzen. Erkl.! 8. Weise nach, daß H_2SO_4 eine größere Affinität zu Natrium hat als Chlor und Salpetersäure. 9. In Schmutzgewässern leben keine Fische. Erkl.!

Kap. 22.

Phosphor. Phosphor. P. 31. III.

Eigenschaften: weißlich, durchscheinend, wachshart, etwas spröde, muß unter Wasser aufbewahrt werden, schmilzt unter Wasser schon bei 40° . (Vorsicht! Man fasst ihn nie mit bloßen Fingern, stets nur mit einem nassen Lappen oder Schwamme an.)

Verbindungen. 1. In ein Arzneiglas gibt man trockenen Sand und wirft ein Stückchen Phosphor darauf; er beginnt zu rauchen, indem der Phosphor zu phosphoriger Säure, P_2O_3 , verbrennt.

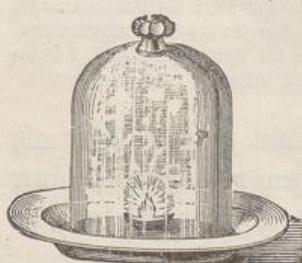


Fig. 22.

Verbrennung von Phosphor.

2. Angefeuchtetes blaues Lackmuspapier, in den Rauch von phosphoriger Säure gehalten, wird gerötet.

3. Glas mit trockenem Sand, ein Stückchen Phosphor darauf. Berührt man letzteren mit einer heißen Stricknadel, so flammt der Phosphor hell auf; es entsteht ein dichter weißer Rauch von Phosphorsäure, P_2O_5 . Auch wie in Fig. 22 auszuführen!

4. Ist der Phosphor verbrannt, so schüttet man etwas Wasser in das Glas und verkostet dieses. Der weiße Rauch verschwindet. Gießt man das Wasser jetzt über Probierpapier, so wird dieses kräftig rot gefärbt. Phosphorsäure löst sich in Wasser und ist eine starke Säure, also giftig.

5. In einem Glase mit reinem Sauerstoff (unten ein wenig Wasser!) wird Phosphor verbrannt, das Glas dann so lange geschüttelt, bis alle Phosphorsäure von dem Wasser verschluckt ist. Gibt man jetzt Kohlensäuren Kalk (Soda, kohlensaurer Magnesium) in das Glas, so erfolgt ein Aufbrausen von Kohlensäure. Es entsteht phosphorsaurer Kalk.

Roter Phosphor. 6. Glas mit trockenem Sand; ein Scheibchen Phosphor darauf. Die Flasche wird gut verkorkt und dann im Sandbade langsam erwärmt. Es entsteht erst P_2O_3 , danach flammt der Phosphor auf und verbrennt teilweise zu P_2O_5 ; der Rest färbt sich rot. Roter, ungiftiger Phosphor entsteht, wenn Phosphor unter Abschluß von Sauerstoff auf 240° erhitzt wird. Roter Phosphor befindet sich auf den Reibflächen der Schächtelchen für „Sicherheits-Zündhölzer“.

Phosphor als Gift. Der gelbe Phosphor ist ein mörderisches Gift. Schon 0,03 g töten einen Erwachsenen. Die meisten Vergiftungen entstehen durch Phosphorhölzchen. Aber auch mit Phosphor vergiftete Mäuse und Ratten können gefährlich werden, indem diese Tiere, von heftigen Leibscherzen geplagt, umherirren und ihren giftigen Mageninhalt gelegentlich über Nahrungsmittel erbrechen, die für den Menschen bestimmt sind. Im Magen verbindet sich Phosphor zunächst mit dort vorhandenen Eiweißstoffen, wird dabei gelöst, von den Darmwänden aufgesogen, gelangt in das Blut, um von diesem in den an Haargefäßen reichen Organen, der Leber, dem Herzen, den Nieren usw. abgesetzt zu werden. Hier bewirkt er einen raschen Zerfall der Muskelfaser, so daß die wichtigsten Lebensvorgänge stocken und ein allgemeiner Verfall dem Leben ein Ende bereitet.

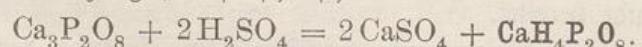
Gegenmittel können nur wirksam sein, solange der Phosphor noch nicht aufgesogen ist. Man suche rasch durch Verabfolgen von viel lauwarmem Wasser und durch Kitzeln im Halse Erbrechen zu erzwingen. Auch gibt man als Brechmittel Kupfervitriollösung (1 Gewichtsteil zu 100 T. Wasser), Erwachsenen viertelstündlich einen Eßlöffel, Kindern einen Teelöffel voll und dann als eigenliches Gegengift sehr altes Terpentinöl. Dagegen vermeide man, dem Kranken Fette irgendwelcher Art (also z. B. Milch!) zu verabreichen, weil Fette Phosphor lösen.

Vorkommen. Weil der Phosphor so sehr leicht oxydiert, kommt er nirgends in der Natur rein vor. Meist ist er an Sauerstoff und Kalk gebunden und bildet dann ein hartes, in Wasser schwer lösliches Gestein, den Phosphorit ($Ca_3P_2O_8$). Phosphoritlager an der Lahn, auf Florida und an anderen Orten. Kleine Mengen von phosphorsaurem Kalk finden sich in jedem Acker. Die Getreidearten brauchen den phosphorsauren

Kalk zur Ausbildung der Körner. Von den Pflanzen erhalten die Tiere und Menschen den Phosphor. Im menschlichen Körper kommt Phosphor im Blut, im Gehirn, besonders aber reichlich in den Knochen und Knorpeln vor. Als phosphorsaurer Kalk macht er 86% vom Gewicht der Knochenerde und 13% der Knorpelasche aus.

Düngung mit Phosphor. Durch das Aberniten verliert der Acker Jahr für Jahr Phosphor. Nach und nach wird er so arm an Phosphor, daß der Körnerertrag darunter leidet. Deshalb ist eine wiederholte Düngung mit Phosphor notwendig. In der Nahrung erhalten die Haustiere und die Menschen weit mehr Phosphor, als ihr Körper nötig hat. Den Überschuß geben die Pflanzenfresser im Kot, die Fleischfresser und der Mensch in den flüssigen Auswurfstoffen ab. In kleinen landwirtschaftlichen Betrieben, wo der ganze Ertrag des Feldes im eigenen Haushalte verbraucht wird, genügt also die Düngung mit Stallmist und Fauche. In größeren Betrieben muß Phosphordünger gekauft werden. Am meisten angewandt wird:

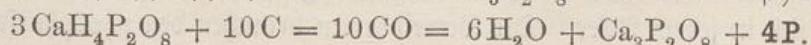
a) „Superphosphat“. Phosphorit und Knochenerde bestehen aus fast unlöslichem phosphorsauren Kalk ($\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$); als Dünger ist jedoch nur ein leicht löslicher Stoff brauchbar. Deshalb werden Phosphorit und Knochenkalk zermahlen, dann mit Schwefelsäure übergossen und verrührt. Die Schwefelsäure reißt 2 Teile Kalk an sich, so daß dem Phosphor nur ein Teil Kalk verbleibt. So entsteht eine leicht lösliche und an Phosphor reiche Kalkart, superphosphorsaurer Kalk, den die Landwirte kurzweg „Superphosphat“ nennen.



b) Guano. Auf einigen der peruanischen Küste vorgelagerten Inseln haben Seevögel ihre Exkremente in solcher Menge abgesetzt, daß bis zu 60 m hohe Lager entstanden sind. Die verwestlichen Bestandteile des Dungs sind längst zersetzt. Der Guano enthält viel $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, der durch Behandlung mit H_2SO_4 leicht löslich gemacht („aufgeschlossen“) wird.

c) Thomaschlacke siehe beim Eisen!

Gewinnung des Phosphors. Der Alchemist Brand stellte 1669 zuerst reinen Phosphor aus Urin dar. Jetzt gewinnt man den Phosphor aus Knochenkalk, indem man diesen zunächst in superphosphorsauren Kalk ($\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$) umwandelt und letzteren mit Holzkohlenpulver in Retorten glüht. Der Kohlenstoffentreißt dem Phosphor Sauerstoff. Dabei zerfällt der superphosphorsaure Kalk in $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ und reinen Phosphor.



Verwendung. Der reine Phosphor findet wegen seiner Leichtentzündlichkeit Anwendung in Bündhölzern. Die Phosphorzündhölzchen wurden um 1800 von dem Ungar Irinji erfunden. Weil der gelbe Phosphor so sehr giftig ist, ist jetzt bei uns nur noch die Fabrikation von „Sicherheitshölzchen“ gestattet. Diese haben in ihren Kuppen als Oxydationskörper chlorsaures Kalium, als leicht brennbaren Stoff Schwefelstrontium, während roter, ungiftiger Phosphor auf die Reibflächen der Schächtelchen aufgetragen ist.

Aufg. 1. a) Vergl. den Phosphor mit Kalium und Natrium in bezug auf das Verhalten zu Wasser, b) mit Schwefel und Kohlenstoff in bezug auf das Verhalten zu Sauerstoff. 2. Wie würde sich Phosphor in Öl verhalten? 3. Für Ungeziefer bestimmter mit Phosphor vergifteter Teig leuchtet im Dunkeln. Erkl.! 4. Auf der Reibfläche der Schächtelchen für Sicherheitshölzchen befindet sich roter Phosphor; warum leuchtet die Reibfläche nicht ebenfalls? 5. Wie groß muß die durch Reibung erzielte Wärme sein a) bei Phosphorhölzchen? b) bei Sicherheitshölzchen? 6. Der Körper eines Erwachsenen enthält etwa 6 kg Knochen; diese bestehen zu 86,5% aus $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$. Wieviel Phosphor enthält diese Knochenmenge? 7. Die Kuppe des Phosphorhölzchens hat einen Überzug von Gummi; doppelter Zweck desselben? 8. Die Reibfläche für Sicherheitshölzchen enthält außer rotem Phosphor auch Glassplitterchen; Zweck? 9. Warum sind die schwefelfreien Reibhölzchen mit Stearin getränkt? 10. Verbrennungsprodukte eines Phosphorhölzchens? 11. Oxydationsstufen von C, S, P? 12. Symbole derselben? 13. Vergl. sie a) hinsichtlich ihres Aggregatzustandes! b) ihrer Entstehungsweise! 14. Vergl. C, S und P a) hinsichtlich des Schmelzpunktes, b) der Entzündungswärme! 15. Beim Verbrennen des Phosphors entsteht Ozon. Erkl.! 16. Wie lässt sich das Ozon nachweisen? 17. C, S und P nennt man auch wohl Pyrogene (Feuererzeuger). Inwiefern hat diese Bezeichnung Berechtigung?

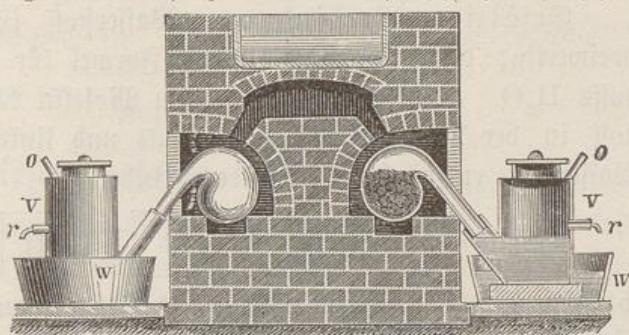
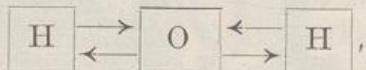


Fig. 23. Phosphordarstellung.
 v Kupferne Vorlage, w mit Wasser gefülltes Gefäß.
 o Öffnung zum Ausströmen der Gase, r Öffnung zum Abziehen des überflüssigen Wassers.

Allgemeines.

Gesättigte Verbindung. Wasserstoff ist einwertig, Sauerstoff zweiwertig; dementsprechend ist die Formel für das Oxyd des Wasserstoffs H_2O . Denkt man sich in dem Molekül Wasser das Atom Sauerstoff in der Mitte stehend und rechts und links von ihm je ein Atom Wasserstoff, entsprechend folgendem Bilde:

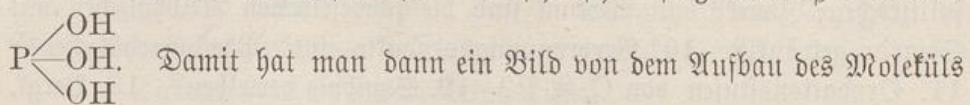
Fig. 24.



so kann man sich vorstellen, daß das Atom Sauerstoff die beiden Atome Wasserstoff an sich zu ziehen sucht, während jene es genau entsprechend der vom Sauerstoff aufgewandten Kraft an sich, also nach rechts bzw. nach links ziehen wollen. Weil das Maß der Kräfte auf allen Seiten gleich groß ist, binden die drei Atome sich gegenseitig ihre Kräfte; daher ist HOH oder H_2O eine gesättigte Verbindung.

Hydroxyl. Die Atomgruppe OH dagegen ist eine ungesättigte Verbindung; um sie zu einer gesättigten Verbindung zu machen, muß noch ein H oder auch ein Atom eines anderen einwertigen Elements hinzutreten, z. B. K, Na. Es entstehen dann die gesättigten Verbindungen HOH , KOH (Ätzkali) und $NaOH$ (Äznatron). Sehr häufig sind auch Verbindungen, in denen die Atomgruppe OH zweimal oder mehrmal auftritt; dann müssen selbstverständlich auch ebensoviel Wertigkeiten anderer Elemente vorhanden sein. Man nennt die Atomgruppe OH Hydroxyl und die Verbindungen des Hydroxyls mit anderen Elementen Hydrate.

Konstitution. Der Phosphor ist dreiwertig; es kann also je ein Atom P drei Hydroxyle binden, so daß $P(OH)_3$ entsteht, phosphorige Säure, wie sie sich bildet, wenn Phosphor langsam, ohne Flamme, in feuchter Luft oxydiert. Entsprechend der Fig. 24 kann man sich die Verbindung der drei Hydroxyle mit Phosphor folgendermaßen denken:



Damit hat man dann ein Bild von dem Aufbau des Moleküls phosphoriger Säure aus einem Atom P und drei Hydroxyle. Schwefel ist zweiwertig, Sauerstoff gleichfalls; die Verbindung SO_2 (Schwefeloxyd) ist demnach nicht gesättigt, sondern enthält noch 2 freie Werte, vermag deshalb noch zwei Hydroxyle aufzunehmen, und indem sie dies tut, entsteht $SO_2 \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array} = H_2SO_4$, d. i. Schwefelsäure. Die braunen (sehr giftigen) Dämpfe, die aufsteigen, wenn man Mennige mit Salpeter-

säure übergießt, bestehen aus NO_2 , Stickstoffoxyd. Weil Stickstoff dreiwertig ist, hat NO_2 noch eine freie Wertigkeit; nimmt es ein Hydroxyl auf, so ist die Verbindung gesättigt: $\text{NO}_2 - \text{OH} = \text{HNO}_3$ = Salpetersäure.

Kap. 23.

Arsen. Arsen. As. 75. ^{III.}

E. Im Erzgebirge, bei Andreasberg im Harz, aber auch sonst mancherorts fördern die Bergleute große Massen eines Erzes zutage, das eine dunkelgraue Farbe hat, an den Bruchflächen jedoch weißlich aussieht, auf einem Stein einen weißen Strich zurücklässt, hart und spröde ist. Sie nennen es Scherbenkobalt, weil es in Scherben aus dem Fels abzuspringen pflegt und in der Hitze eines Ausbringeofens unter Knoblauchähnlichem Geruche wie ein Kobold verschwindet. Der Scherbenkobalt ist gediegenes Arsen. An der Luft überzieht sich das Arsen allmählich mit einer weißen Oxidschicht, die sich in siedendem Wasser allmählich löst und zur Bereitung des giftigen Fliegenpapiers dient. Fliegenstein.

Vk. Das Arsen kommt häufig mit Schwefel verbunden vor und zwar entweder allein als Realgar, röthlich, und Auripigment, zitronengelb, oder zugleich an Eisen (Arsenfies) oder Kobalt (Glanzkobalt) gebunden. Auch den Metallen, besonders dem Zinn und dem Antimon, hängt es fest an, so daß es kaum von denselben zu trennen ist, weswegen man selten Zinn- oder Antimonware findet, die völlig arsenfrei ist. Im Zink und Eisen verrät es seine Anwesenheit durch den übeln Geruch, den man bei der Wasserstoffentwicklung mittels Zn und Fe wahrnimmt. Auch der Arsenik (As_2O_3) wird bergmännisch gewonnen, und zwar als ein weißes, glasartig glänzendes Mineral.

Verwendung findet das Arsen in der Form von arseniger Säure (Arsenik, As_2O_3) als Ratten- und Mäusegift, im Fliegenpapier, zum Konservieren von Tierbälgen, vor allem aber zur Darstellung prachtvoller Farbstoffe. Wird arsenige Säure mit einer Lösung von Pottasche (K_2CO_3) einige Minuten auf Siedehitze erhalten, so löst sie sich auf und verbindet sich mit dem Kalium zu arsenigsaurerem Kalium. Bei einem Zusatz von Kupfervitriollösung entsteht dann K_2SO_4 und arsenigsaurer Kupfer, Scheelsches Grün, das unlöslich ist. Noch prächtiger ist die Doppelverbindung von arsenigsaurerem und eissigsaurerem Kupfer, Schweinfurter Grün. Beide Farbstoffe sind sehr giftig; ihre Anwendung als Farbe für Anstriche, Tapeten und Gewebe ist gesetzlich untersagt, trotzdem aber nicht selten.