



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

# **Technik der Experimentalchemie**

**Arendt, Rudolf**

**Hamburg [u.a.], 1900**

II. Phosphorwasserstoff und Phosphonium.

---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-84031](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-84031)

Metalle vereinigen sich unter Feuererscheinung miteinander. Nach Zusatz einer neuen Menge Quecksilber kann man dann ein zweites, und hierauf noch ein drittes Stück Natrium ebenso behandeln, wodurch man ein leicht zerbrechliches Amalgam erhält. Wirft man dieses in eine Krystallisationschale, welche eine konzentrierte Lösung von Salmiak enthält, so bläht es sich außerordentlich auf und bildet eine teigige, metallisch glänzende Masse von Ammoniumamalgam (Fig. 855), welches sich aber rasch unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt, so daß man zuletzt reines Quecksilber und eine Lösung von Chlornatrium erhält.

Auch durch Elektrolyse einer Lösung von Ammoniumsulfat läßt sich Ammoniumamalgam erzeugen, wenn man dieselbe in ein Becherglas bringt, Quecksilber hineingießt, letzteres mit dem negativen Pol verbindet und den positiven Pol in die Salzlösung tauchen läßt. Der negative Poldraht ist ein mit Guttapercha überzogener Kupferdraht, dessen in das Quecksilber tauchendes Ende von der Umhüllung befreit ist. Der positive Poldraht besteht aus Platin. Nach Schließung des Stroms beginnt das Quecksilber stark anzuschwellen und nimmt das mehrfache Volum ein, welches nach der Öffnung des Stroms bald wieder zusammensinkt.

## II. Phosphorwasserstoff und Phosphonium.

Man kennt drei Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff: eine gasförmige  $\text{H}_3\text{P}$ , eine flüssige  $\text{H}_2\text{P}$  (oder  $\text{H}_4\text{P}_2$ ) und eine feste  $\text{HP}_2$  (oder  $\text{H}_2\text{P}_4$ ). Das Phosphorwasserstoffgas entspricht in seiner Zusammensetzung dem Ammoniak und ist in reinem Zustande nicht selbst entzündlich, wird es aber durch geringe Beimengungen von  $\text{H}_2\text{P}$ , und da es solche, wenn es in der unten zu beschreibenden Weise aus Phosphor und Kali oder aus Phosphorcalcium dargestellt wird, immer enthält, so entzündet es sich, auf dem einen oder anderen Wege dargestellt, sobald es mit der Luft in Berührung kommt, von selbst, verliert aber diese Eigenschaft wieder, wenn ihm das beigemengte  $\text{H}_2\text{P}$  wieder entzogen wird.

### § 250. Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

- a) *Eine tubulierte Retorte (3) mit Kork und umgebogenem Gaseinleitungsrohre, ein Wasserstoffentwicklungsapparat. Phosphor und Kalilauge.*



b) *Gebrannter Kalk, Phosphor. Eine an dem einen Ende zugeschmolzene und 5 cm von diesem Ende knieförmig umgebogene böhmische Glasröhre. Ein Verbrennungsofen für Holzkohlen oder auch ein Lampenofen. Eine siebförmig durchlöchernte Eisenschale. Gut ausgeglühte Holzkohlen. — Oder: Eiserner Windofen mit Tiegel und eisernem Rohr mit Glasaufsatz.*

a) *Aus Phosphor und Kali. Eine tubulierte Retorte füllt man höchstens bis zur Hälfte mit verdünnter Kalilauge und bringt durch den Tubulus erbsengroße Stücke Phosphor hinein, verschließt ihn dann durch einen mit einem Gaseinleitungsrohr versehenen Kork, schiebt einen Quetsch-*

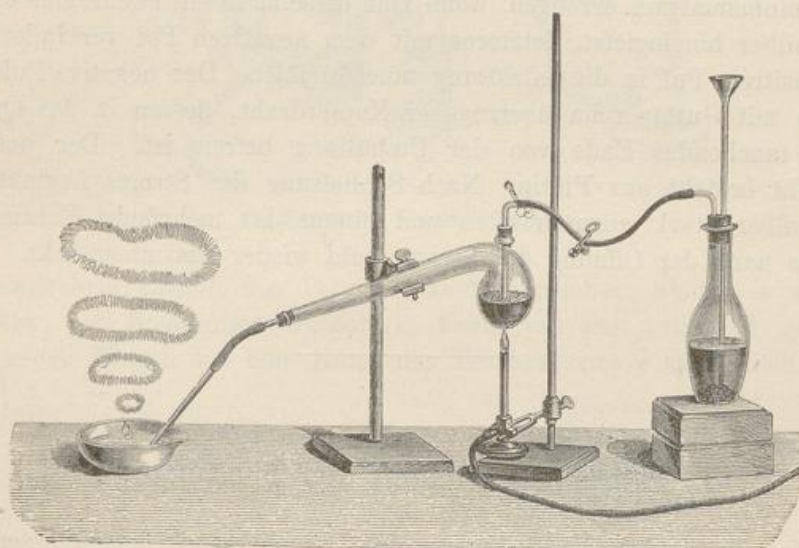


Fig. 856. Darstellung von Phosphorwasserstoff.

hahn über das Rohr und verbindet dasselbe mit einer Wasserstoffentwickelungsflasche oder auch ohne Anwendung eines Quetschhahns direkt mit einem KIPP'schen Wasserstoffentwicklungsapparat. Der Hals der Retorte wird mit einem wenigstens 5 mm weiten, unten etwas umgebogenen Gasableitungsrohr verschlossen, welches in eine flache Schale mit Wasser taucht (Fig. 856). Man leitet nun die Wasserstoffentwicklung ein und setzt sie so lange fort, bis alle Luft ausgetrieben ist; dann unterbricht man den Wasserstoffstrom, was bei Anwendung eines KIPP'schen Apparats durch einfaches Schließen des Hahns geschieht. Hat man aber eine Wasserstoffentwickelungsflasche, so läßt man den Strom so lange fortgehen, bis die eingegossene Säure erschöpft ist und die Entwicklung von selbst aufhört; da nur wenig Wasserstoff zur Vertreibung der Luft aus der Flasche und der Retorte nötig ist, so gieße man nicht allzuviel Säure



auf, damit nicht zuviel Zeit bis zur Erschöpfung der Säure nötig ist. Sobald der Phosphor geschmolzen und die Flüssigkeit etwas warm geworden ist, beginnt die Gasentwicklung. Die aus dem Sperrwasser aufsteigenden Blasen bestehen anfänglich nur aus Wasserstoff, dem sich aber bald steigende Mengen von Phosphorwasserstoffgas beimengen, was man an dem zwiebelartigen Geruch erkennt, der sich im Zimmer verbreitet. Nachdem aller Wasserstoff vertrieben ist, entzünden sich die Blasen beim Austritt an der Luft mit voluminöser, stark leuchtender Flamme, aus der sich ein dicker, im Aufsteigen immer größer werdender, wirbelnder Rauchring erhebt. Die Blasen dürfen nicht zu rasch aufeinander folgen, sonst verläuft die Erscheinung unregelmäßig. Man moderiere deshalb die Gasentwicklung durch Eindrehen der Flamme, wenn nötig durch zeitweiliges Wegziehen der Lampe, schiebe dieselbe aber sogleich wieder unter, wenn die Gasentwicklung etwas nachgelassen hat, damit nicht Wasser zurücksteige, wodurch, wenn die Wasserschicht über dem Ausströmungsrohr nicht hoch genug war, leicht etwas Luft mit eingesogen und dadurch eine Explosion im Innern der Retorte veranlaßt werden könnte. Der Versuch ist durchaus gefahrlos, verlangt aber einige Aufmerksamkeit; namentlich ist vor zu starkem Erhitzen zu warnen. Da es nur darauf ankommt, die Selbstentzündlichkeit des Gases zu zeigen, ist es vollkommen genügend, die Entwicklung nur einige Minuten lang fortzusetzen, so daß noch ein mehr oder weniger großer Anteil des Phosphors unangegriffen zurückbleibt. Man beende dann den Versuch in folgender Weise.

Zuerst entferne man die Lampe und setze den Wasserstoffstrom wieder in Gang, doch nur mit mäßiger Geschwindigkeit, was bei Anwendung eines Kipp'schen Apparats sehr gut reguliert werden kann. Da der Wasserstoffapparat auch während der Phosphorwasserstoffentwicklung mit dem Gaseinleitungsrohr immer verbunden geblieben ist, ist keine Gefahr vorhanden, daß Luft mit in die Retorte träte, was unter allen Umständen verhütet werden muß. Hat man keinen Kipp'schen Apparat, sondern eine Wasserstoffentwickelflasche, so gieße man bei noch geschlossenem Hahn etwas verdünnte Säure durch das Trichterrohr, bis dieselbe 8—10 cm hoch im Glasrohre steht, und öffne den Quetschhahn, worauf die Wasserstoffentwicklung beginnt. Indem sich nun in dieser Weise die Retorte allmählich kühlt und infolgedessen die Entwicklung des Phosphorwasserstoffgases aufhört, wird alles in der Retorte noch vorhandene Gas durch den Wasserstoff verdrängt, und die Entzündung der Blasen nimmt ein Ende. Erst wenn der Phosphor wieder erstarrt ist, darf man den Apparat auseinander nehmen. Man darf die Retorte aber nicht mit dem noch restierenden Phosphor und der Kali-



lauge gefüllt stehen lassen, da selbst bei gewöhnlicher Temperatur, besonders im Sommer, immer eine langsame Einwirkung beider aufeinander stattfindet. Deshalb gieße man nach völligem Erkalten die Kalilauge aus und bringe den Phosphor nach gehörigem Abwaschen mit Wasser in das Vorratsgefäß zurück. Sollte aber, was in der Regel der Fall sein wird, der erkaltete Phosphor eine solche Form angenommen haben, daß er sich weder durch den Tubulus, noch durch den Retortenhals heraus bringen läßt, so fülle man nach dem Ausgießen der Lauge und dem Abwaschen des Phosphors den Bauch der Retorte ganz mit Wasser, verschließe den Tubulus mit einem guten Korkstöpsel und fülle nun auch den Hals so weit mit Wasser an, daß nach dem Verstöpseln desselben nun auch eine kleine Blase Luft übrig bleibt. In diesem Zustande läßt sich die Retorte bis zu ihrer Wiederbenutzung aufbewahren.

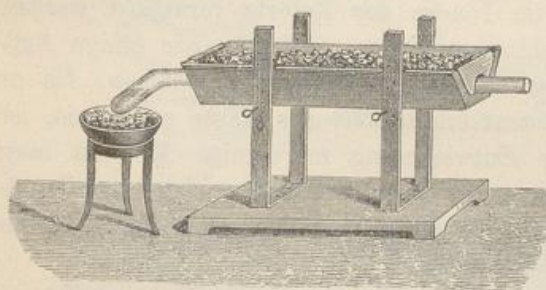


Fig. 857.

Darstellung von Phosphorealcium.

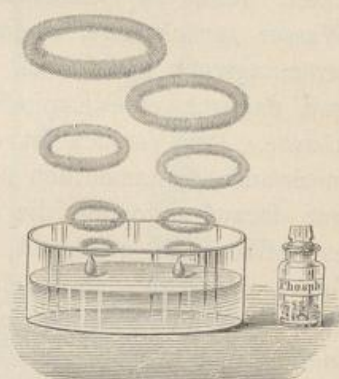


Fig. 858.

Zersetzung von Phosphorealcium.

Drängt die Zeit, so kann man den Versuch rascher auch in folgender Weise beschließen. Nach Entfernung der Lampe schiebe man den Quetschhahn bis dicht an das Ende des Kautschukrohrs und ziehe dasselbe von dem Wasserstoffentwicklungsapparate ab. Hat man einen KIPP'schen Apparat benutzt, so schließt man das Rohr, indem man es abzieht, durch Zusammendrücken mit dem Finger und schiebt sogleich einen Quetschhahn über. Dann nehme man eine wenigstens zur Hälfte mit Wasser gefüllte Spritzflasche, fülle durch Einblasen von Luft das Spritzrohr ganz mit Wasser und schiebe die Spitze desselben, ohne daß Luft darin bleibt, rasch ins freie Ende des Kautschukschlauchs, welcher gut darüber passen muß. Dann öffne man den Hahn und treibe sogleich durch Einblaseu von Luft in die Spritzflasche Wasser durch das Gaseinleitungsrohr in die Retorte, wodurch der Phosphor bald erstarrt und die Kalilauge bis in den Hals der Retorte hinaufgetrieben wird. (Hält man



die Spritzflasche etwas hoch und in nach vorwärts geneigter Stellung, so wirkt das Spritzrohr als Heber, und das Wasser fließt von selbst in die Retorte, ohne daß man zu blasen braucht.) Man neige nun durch Drehen des Retortenhalters den Hals der Retorte so, daß derselbe etwas schräg nach oben gerichtet ist, wobei aber das Gasausströmungsrohr nicht aus dem Sperrwasser gehoben werden darf, und setze das Einblasen von Wasser fort, bis alles Gas aus Retorte und Rohr vertrieben ist. Diese Operation ist in wenigen Minuten ohne alle Gefahr auszuführen, wenn man nur dafür sorgt, daß durch das Einspritzen von Wasser keine Luft mit eingeführt wird.

b) Aus Phosphorcalcium. Phosphorcalcium bildet sich durch Einwirkung von Phosphordämpfen auf glühenden Kalk. Zu seiner Darstellung bringt man in das untere, knieförmig umgebogene Ende eines böhmischen Rohrs eine Schicht von 2–3 cm Höhe von wohl abgetrockneten Stückchen gelbem Phosphor, schiebt einen Asbestpfropf ganz lose bis an die Biegung und füllt das gerade Ende des Rohrs mit erbsen- bis bohnen-großen Stücken gebranntem Kalk. Man lege dann das Rohr in einen Verbrennungsofen, erhitze es zum schwachen Glühen und setze unter das knieförmig gebogene, frei herausragende Ende eine siebförmig durchlöchernte eiserne Schale, in welche man kleine Stücke glühende Kohle bringt (Fig. 857). Der Phosphor schmilzt hierdurch und kommt bald ins Sieden, wodurch die Dämpfe den glühenden Kalk durchstreichen und mit demselben in Reaktion treten. Ist die Glühhitze nicht zu stark, so wird aller Phosphor absorbiert, und es entsteht eine braune, aus Phosphorcalcium und Calciumphosphat bestehende Masse, welche man nach dem Erkalten des Rohrs herausstößt, im Mörser zu einem grobkörnigen Pulver zerstößt und in einem gut zu verschließenden Gefäß aufbewahrt.

Nach GATTERMANN und HAUSKNECHT\* stellt man das Phosphor-

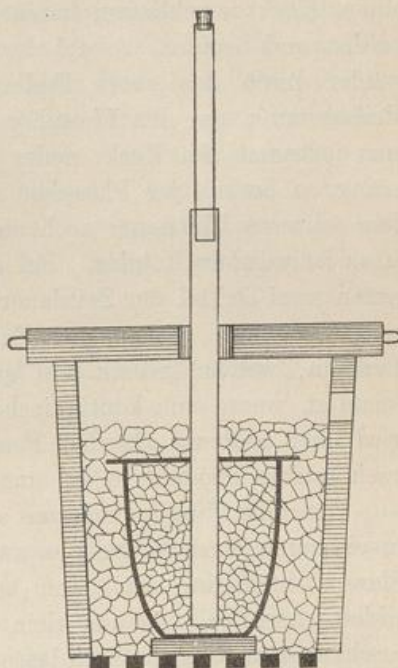


Fig. 859.

\* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 23, S. 1174. — *Chem. Centr.-Blatt* 1890, II, S. 4.



calcium in dem durch Figur 859 erläuterten Apparat dar. Auf den Rost eines gemauerten Ofens oder eines eisernen Windofens setzt man einen hessischen Tiegel, spannt mittels einer Klemme ein eisernes Rohr (Gasleitungsrohr) ein und stellt dasselbe so auf, daß sein unteres Ende einige Centimeter über dem Boden des Tiegels steht. Dann füllt man letzteren mit haselnußgroßen Stücken gewöhnlichen Kalks und schiebt nach Entfernung der Klemme einen eisernen, in der Mitte durchbohrten Deckel über das Rohr. In das obere Ende des eisernen Rohrs wird mittels einer umgewickelten Asbestschnur ein Glasrohr eingedichtet, welches man mit einem Kork verschließen kann. — Man heizt nun den Ofen mit Holzkohlen und beginnt, sobald der Tiegel glühend geworden ist, Phosphorstücke durch das obere Ende des Glasrohrs, welches genügend kühl bleiben muß, um den Phosphor nicht zu entzünden, einzuwerfen, worauf man jedesmal den Kork wieder aufsetzt. Ist der Kalk noch nicht heiß genug, so brennt der Phosphor zum Tiegel heraus. Man muß dann mit dem weiteren Eintragen noch eine Zeitlang warten. Die richtige Temperatur ist mittlere Rotglut. Bei gut geleiteter Operation darf während der ersten zwei Drittel der Zeitdauer keine Spur von Phosphor aus dem Tiegel herausbrennen. Gegen das Ende zeigen sich zuerst kleine Phosphorflammen, welche größer und größer werden, und der Prozeß gilt als beendet, wenn eine kontinuierliche Verbrennung stattfindet. Der Tiegel wird noch glühend aus dem Feuer genommen, erkalten gelassen und das noch warme Produkt in ein gut schließendes Stöpselglas gebracht.

Um mit Phosphorcalcium selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas zu erzeugen, braucht man es nur in Wasser zu werfen, die aufsteigenden Blasen entzünden sich dann bei Berührung mit der Luft von selbst, bilden aber, weil sie nur klein sind und sich regellos entwickeln, keine geschlossenen Ringe. Doch lassen sich auch diese nach einem Vorschlage von ROSENFELD\* auf folgende einfache Weise erzielen. Man rollt ein etwa 15 cm langes und 11 cm breites Stück Filtrierpapier der Länge nach so zusammen, daß ein 6 mm weiter Innenraum erhalten wird. Die so erhaltene Papierröhre wird an einem Ende durch Umbiegen und Verbinden mit einem Faden geschlossen und sodann mit zerkleinertem Phosphorcalcium etwa bis zur Hälfte gefüllt. In das offene Ende der Papierröhre wird nun ein dünner Federkiel mit einer kleinen Öffnung gesteckt und durch Umwinden eines Drahtes befestigt. Schließlich wird die ganze Hülse mit einem Drahte umwickelt, damit das sich bei der Zersetzung entwickelnde Gas nicht seitwärts bei den Rändern entweichen kann. Zur

\* *Programm der Realschule zu Teschen* 1877 — 1878. — *Chem. Centr.-Blatt* 1879, S. 307.



Ausführung des Versuchs wird die so vorbereitete Patrone einfach auf Wasser gelegt und Sorge getragen, daß die Federkielspitze unter Wasser tauche, was man am besten dadurch erreicht, daß man dieselbe mit einem eng anliegenden Glasröhrchen umgiebt. Das Wasser durchdringt langsam das Filtrierpapier und bewirkt so eine allmähliche Zersetzung des Phosphorcalciums. Der Phosphorwasserstoff entweicht aus der Federkielöffnung in einzelnen Blasen, welche beim Verbrennen sehr schöne Rauchringe bilden. Der Versuch kann auch folgendermaßen ausgeführt werden: Ein etwa 11 cm langes, an einem Ende zu einer Spitze ausgezogenes Glasröhrchen von 8 mm weitem Innenraume wird gegen die Spitze zu, etwa im Drittel der Röhre, mit einem lockeren Baumwollentpfropfen versehen und sodann mit zerkleinertem Phosphorcalcium gefüllt. Die weite Öffnung wird nun mit vier übereinander liegenden Stückchen Filtrierpapier, die man durch Umwinden eines Drahts oder Zwirns um die Röhre ganz luftdicht befestigt, verschlossen. Legt man nun das Röhrchen unter Wasser, so erhält man auch hier ganz hübsche Rauchringe, indem der Phosphorwasserstoff aus der Spitze in kleinen Blasen entweicht (Fig. 858).

#### § 251. Darstellung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

*Die zu dem in § 250 a beschriebenen Versuche benutzten Apparate und Reagentien. Eine Waschflasche mit starker Salzsäure.*

Wie oben gesagt, verliert das aus Kali und Phosphor oder aus Phosphorcalcium dargestellte Phosphorwasserstoffgas seine Selbstentzündlichkeit, wenn man ihm das beigemengte  $H_2P$  entzieht, was in einfachster Weise dadurch geschehen kann, daß man es in starke Salzsäure leitet oder zu seiner Bereitung aus Phosphor nicht wässerige, sondern alkoholische Kalilauge nimmt. Man verbinde daher den Hals der Retorte (Fig. 856, S. 742) mit dem Gaseinleitungsrohr einer mit starker Salzsäure zur Hälfte gefüllten Waschflasche und führe das Gasableitungsrohr derselben durch einen Kautschukschlauch in eine pneumatische Wanne, in welcher ein umgestürzter, mit Wasser gefüllter Cylinder steht, treibe, wie oben beschrieben, zuerst alle Luft durch Wasserstoff aus und setze dann die Gasentwicklung durch Erwärmen der Retorte in Gang. Das zuerst austretende Gas fange man noch nicht in dem zu seiner Ansammlung bestimmten Cylinder in der pneumatischen Wanne auf, sondern lasse es in ein anderes ebenfalls mit Wasser gefülltes, umgestürztes Gefäß treten, bis das Volum ungefähr dem von Flüssigkeit freien Inhalt der Retorte und der Waschflasche entspricht. Dann erst leite man es in den Cylinder. Man Sorge dafür, daß, wenn letzterer etwa zu drei Viertel gefüllt ist, die



Gasentwicklung schon sehr nachläßt, um den Versuch, sobald die Füllung vollendet ist, bequem abschließen zu können. Hebt man nun den mit Gas gefüllten Cylinder mit einer Glasplatte bedeckt aus dem Wasser und stellt ihn aufrecht hin (unter den Abzug), so entzündet sich das Gas nach Abziehen der Glasplatte nicht. Es kann aber dadurch selbstentzündlich gemacht werden, daß man es mit salpetriger Säure in Berührung bringt. Dies kann nach A. W. Hofmann\* in ähnlicher Weise geschehen, wie die Entzündung von Schwefelwasserstoff (§ 242), indem man in den offenen Cylinder aus einem langgestielten Löffel einige Tropfen gelinde erwärmter roter rauchender Salpetersäure hineinfallen läßt, doch tritt hierbei eine äußerst heftige, auch nicht ganz ungefährliche Detonation ein, und es möchte deshalb nicht anzuraten sein, den Versuch vor Zuhörern in dieser Weise auszuführen. Viel einfacher bewirkt man die Entzündung, wenn man, während die Gasentwicklung noch im Gange ist, das aus der Waschflasche in der pneumatischen Wanne austretende Gas frei in die Luft strömen läßt und die Blasen mit einem in heiße rauchende Salpetersäure getauchten Glasstabe berührt. Eine jede derselben entzündet sich dann mit voluminöser, leuchtender Flamme. Entfernt man den Glasstab, so hört die Entzündung wieder auf.

Auch das aus Phosphorcalcium sich entwickelnde Gas verliert seine Selbstentzündlichkeit, wenn man jenes nicht in Wasser, sondern in starke Salzsäure wirft.

#### § 252. Phosphoniumjodid.

Für die Analogie des Phosphorwasserstoffs mit dem Ammoniak ist es bezeichnend, daß eine wohl charakterisierte Verbindung des ersteren mit Jodwasserstoff ( $H_4PJ$ ) existiert, welche den Haloidverbindungen des Ammoniums entspricht. Dieselbe bildet sich leicht, wenn man in einer tubulierten Retorte 1 Teil gewöhnlichen Phosphor in dem gleichen Gewichte wohlgetrockneten Schwefelkohlenstoff löst und unter guter Abkühlung in kleinen Portionen 1,5 Teile gepulvertes Jod zusetzt, dann im Wasserbade den Schwefelkohlenstoff zum größten Teil verdunstet und die Retorte mit einem doppelt durchbohrten Kork schließt, in welchem ein kurzes umgebogenes Gaseinleitungsrohr und ein Hahntrichter befestigt ist. Man passe dann den weiten (kurz abgesprengten) Hals der Retorte mittels eines durchbohrten Korks in ein noch weiteres, langes Gasrohr, führe letzteres mit dichtem Verschluss in eine doppelt tubulierte Kugelvorgabe und schliesse deren anderen Tubulus mit einem Gasableitungsrohr, welches man in den Ventilationskanal hineinhängt. (S. Fig. 2 auf der

\* *Chem. Centr.-Blatt* 1870, S. 513.



Tafel am Ende des Werks. Es gehört hierzu noch ein Kohlensäureentwicklungsapparat, welcher in der Abbildung weggelassen worden ist.) Nachdem der Apparat in dieser Weise zusammengestellt ist, bringe man in den Hahntrichter etwas mehr als halb so viel Wasser, als man Phosphor angewendet hatte, halte aber den Hahn noch verschlossen. Nun verbinde man das im Tubulus befestigte Gaseinleitungsrohr mit einem Apparat zur Entwicklung trockener Kohlensäure, treibe alle Luft aus und lasse, während der Kohlensäurestrom langsam weiter geht, etwas Wasser aus dem Hahntrichter in die Retorte einfließen, wobei sich unter starker Erwärmung reichliche Mengen Jodwasserstoff entwickeln, während gleichzeitig Jodphosphonium im Retortenhalse sublimiert. Durch gelindes Erwärmen vollendet man den Versuch und erhält den grössten Teil des Jodphosphoniums als krystallinisches Sublimat in der Glasröhre (Roscoe und SCHORLEMMER).

Die Ausführung dieses Versuchs vor einer Zuhörerschaft dürfte nicht zu empfehlen sein. Dagegen bildet sich, wie oben (§ 234, Note) erwähnt wurde, bei der Darstellung von Jodwasserstoffsäure mittels amorphen Phosphor, namentlich wenn man mit dem Erwärmen der Mischung zu früh beginnt, gleichzeitig immer etwas Jodphosphonium, welches als krystallinischer Anflug in der Retorte beobachtet werden kann.

Das Jodphosphonium zersetzt sich mit Kalilauge analog den Haloidsalzen des Ammoniums in Jodkalium und Phosphorwasserstoff (wie sich Chlorammonium durch Kalilauge in Chlorkalium und Ammoniak zersetzt). Der hierbei auftretende Phosphorwasserstoff ist nicht selbstentzündlich, und es dürfte diese Bereitungsweise desselben, wenn man über grössere Mengen Jodphosphonium verfügt, wohl die bequemste sein.

### III. Arsen- und Antimonwasserstoff.

Beide Verbindungen erhält man in reinem Zustande durch Auflösen von Arsenzink, bezw. Antimonzink in Salzsäure, doch wird von dieser Bereitungsweise abzusehen sein (beim Arsenwasserstoff schon wegen seiner ausserordentlichen Giftigkeit). Man wird sich vielmehr darauf beschränken können, das Verhalten der beiden Verbindungen beim Erhitzen darzuthun, um die zur Nachweisung von Arsen allgemein benutzte Methode zu erläutern.