

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

E X P E R I M E N T A L V O R T R A G

Thema: Phosphor

19. Mai 1982

Martin Langefeld
von Harnackstr. 11
3550 Marburg/Lahn

Versuch 1 : Auf einen Bogen Sandpapier (sechshunderter Körnung) malt man mit einem Stück weißen Phosphor (Phosphor nur mit der Tiegelzange anfassen) ein großes "P". Ein einem abgedunkelten Raum wird dieses "P" das für den Phosphor typische Leuchten zeigen (Vorsicht: entzündet sich leicht!!!).

Zum Aufbau des Vortrages: Da das Gebiet Phosphor sehr umfangreich ist, möchte ich mich auf drei Teilbereiche beschränken:

1. Phosphor elementar
2. P_4O_{10}
3. Orthophosphorsäure.

Zur Erklärung des ersten Versuches: elementarer Phosphor kommt in vielen verschiedenen Modifikationen vor. Dieses Phänomen nennt man Allotropie. Die wichtigsten und bekanntesten Modifikationen sind: Weißer Phosphor - roter, amorpher Phosphor - Hittorf'scher = violetter Phosphor - schwarzer Phosphor. Der Name "Phosphor" geht auf die weiße Modifikation zurück, die im Dunkeln leuchtet (vgl. Versuch 1). Die Bezeichnung "Phosphor" leitet sich von dem griechischen Wort "Phosphoros" her, das mit "der Lichtträger" übersetzt werden kann. Dieses Leuchten war die erste Eigenschaft des Phosphors, die bei seiner zunächst unbewußten Entdeckung durch Henning Brandt 1669 bekannt wurde. Der erste Phosphor stammte aus menschlichem Harn, aus dem Brandt wegen seiner goldgelben Farbe Gold herzustellen versuchte. Im Harn ist $NaNH_4HPO_4$ enthalten, das beim Eindampfen und Glühen durch den Kohlenstoff, der aus dem Eiweiß des Harns stammt, über die Stufe des $NaPO_3$ zu weißem Phosphor reduziert wird.

Eine ähnliche Darstellungsmöglichkeit möchte ich in diesem Vortrag vorführen.

Versuch 2 : Darstellung von weißem Phosphor

Zunächst stellt man sich aus Rinderknochen Knochenasche her, indem man Rinderknochen über der offenen Bunsenbrennerflamme glüht.

Der spröde gewordene Knochen wird zermörsert und das entstehende graue Pulver in einem Porzellantiegel erneut durchgeglüht, bis es (fast) weiß ist. Diese Knochenasche mischt man im Verhältnis 2:1 (fällt die Reaktion zu heftig aus, so benutzt man das Verhältnis 3:1) mit Magnesiumpulver. Das Gemisch gibt man in ein Glührohr, das man auf beiden Seiten zuerst mit Glaswolle und danach mit durchbohrten Stopfen verschließt. Jetzt leitet man aus einer Bombe solange CO_2 durch das Glührohr, bis die Luft vollständig verdrängt ist. Dann erhitzt man das Gemisch im Glührohr mit dem Bunsenbrenner - es wird auch weiterhin CO_2 übergeleitet - bis die Reduktionsreaktion beginnt. Da die Reduktionsreaktion exotherm ist, braucht man nicht weiter zu erhitzen. Nach Abschluß der Reaktion unterbricht man den CO_2 -Strom und saugt im Dunkeln mit einer Wasserstrahlpumpe Luft durch die Apparatur. Sobald der Luftstrom den frisch dargestellten weißen Phosphor erreicht, beginnt dieser in charakteristischer Weise aufzuleuchten. Damit wurde nachgewiesen, daß bei dieser Reaktion weißer Phosphor entstanden ist.

Dieser Versuch zeigt eine Darstellungsmethode für weißen Phosphor und weist außerdem nach, daß Phosphor in Knochen enthalten ist. Der Phosphor liegt in Form von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ vor. Magnesium wird hier als Reduktionsmittel eingesetzt. Der Versuch ist unter CO_2 -Atmosphäre durchzuführen, da andernfalls der entstehende Phosphor bei der sich ausbildenden Reaktionstemperatur sofort mit dem Luftsauerstoff zu einem Phosphoroxid abreagieren würde.

Die Erscheinung des Leuchtens tritt nur bei der weißen Modifikation des Phosphors auf und auch nur in Luftumgebung, nicht im Wasser. Zum Verständnis dieser Chemolumineszenz muß man sich die Struktur des weißen Phosphors genau ansehen. Phosphor ist das zweite Element der fünften Hauptgruppe und benötigt drei weitere Elektronen, um in seiner Elektronenhülle Edelgaskonfiguration zu erhalten. Stickstoff erreicht die Edelgaskonfiguration, indem er eine Dreifachbindung mit sich selbst eingeht. Diese Dreifachbindung ist bei Phosphor nicht möglich. Die "Doppelbindungsregel" besagt, daß Doppelbindungen fast ausschließlich in der ersten Periode auftre-

ten. In den folgenden Perioden werden die Atomradien so groß, daß keine $p\pi - p\pi$ -Doppelbindungen mehr möglich sind. Die Atomrümpfe stoßen sich so stark ab, daß keine gleichzeitige Überlappung mehrerer einfach besetzter p-Atomorbitale möglich ist. Wenn also keine Doppelbindungen realisierbar sind, muß der Phosphor drei Einfachbindungen eingehen. Daraus resultiert das kleinstmögliche Phosphormolekül mit vier tetraedrisch angeordneten Phosphoratomen. In diesem Tetraeder beträgt der Bindungswinkel nur 60° , ist also extrem klein und gespannt und damit energiereich und sehr reaktionsfreudig (ein normal entspannter Tetraederwinkel beträgt $109,5^\circ$, z.B. im Methanmolekül). An der Luft reagiert weißer Phosphor darum begierig mit dem Sauerstoff zu einem Oxid (weißer Rauch) und entspannt sich dabei. Ein Teil der freiwerdenden Reaktionsenergie wird in Form von Licht sichtbar. Warum dieser Teil der Energie als Lichtenergie frei wird und nicht in Form von Wärme ist bis heute nicht endgültig geklärt. Das Leuchten des weißen Phosphors wird in der gerichtlichen Chemie zum Nachweis von Phosphorvergiftungen benutzt (z.B. Untersuchungen von Mageninhalten).

Versuch 3 : Mitscherlichprobe: Man gibt ein wenig weißen Phosphor in einen Rundkolben, der etwas Wasser enthält. Nun erhitzt man im Dunkeln bis zum Sieden. Der durch ein aufgestecktes Rohr aufsteigende Wasserdampf reißt eine geringe Menge Phosphor mit, die mit dem Luftsauerstoff abreagiert. Im Dunkeln sieht man auf diese Weise eine fahle, grüne Flamme, die sich im Steigrohr aufwärts bewegt. Diese Probe ist sehr empfindlich und zeigt auch kleinste Mengen Phosphor an.

Weißer Phosphor ist in Wasser unlöslich und kann deshalb unter Wasser aufbewahrt werden. Löslich ist er in Schwefelkohlenstoff.

Versuch 4 : Lösen von weißem Phosphor in Schwefelkohlenstoff.
(Aufbewahren der Lösung für Versuch fünf)

Wie reaktiv weißer Phosphor ist, zeigt sich besonders, wenn er in feinverteilter Form vorliegt. Diese Eigenschaft möchte ich in meinem nächsten Versuch demonstrieren.

Versuch 5 : Man gibt in Schwefelkohlenstoff gelösten weißen Phosphor auf ein Filterpapier, das sich in einer Abdampfschale befindet. Der Schwefelkohlenstoff verdunstet relativ schnell. Der weiße Phosphor liegt anschließend in sehr feinverteilter Form vor. Er entzündet sich sofort; d.h. die Entzündungstemperatur von feinverteiltem Phosphor (weiß) liegt bei Zimmertemperatur.

Am größeren Stück entzündet sich der weiße Phosphor etwas später. Aber ist er erst einmal geschmolzen, so kann man ihn sogar unter Wasser entzünden.

Versuch 6 : In ein Reagenzglas, das zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist (Wassertemperatur 70 - 80°) gibt man ein kleines Stückchen weißen Phosphor. Nun führt man aus einer Bombe durch eine ausgezogene Glasspitze reinen Sauerstoff zu. Berührt der Sauerstoff den Phosphor, so entzündet sich der Phosphor auch unter Wasser (Vorsicht: der brennende Phosphor steigt an die Wasseroberfläche und reagiert dort ab. Leitet man zu heftig Sauerstoff ein, dann spritzt u.U. etwas Phosphor aus dem Reagenzglas heraus).

Weißer Phosphor hat eine wesentlich niedrigere Entzündungstemperatur als roter Phosphor. Diesen Unterschied werde ich in dem nächsten Experiment zeigen.

Versuch 7 : Weißer Phosphor und roter Phosphor werden in einer bestimmten Entfernung auf ein gut hitzeleitendes Blech aufgebracht. Das Blech erhitzt man nun genau in der Mitte zwischen den beiden Proben. Der weiße Phosphor entzündet sich relativ schnell, während der rote Phosphor sehr lange braucht, ehe er sich entzündet.

Weißer Phosphor schmilzt bei 44,2°C und entzündet sich bei ca. 50°-60°C; roter Phosphor entzündet sich erst zwischen 250°-400°C. Daran wird deutlich, daß roter Phosphor wesentlich reaktionsträger ist als weißer Phosphor. Roter Phosphor ist aus weißem darstellbar.

Versuch 8 : Eine kleine Menge weißer Phosphor wird vorsichtig etwas abgetrocknet und in ein Reagenzglas gefüllt, das man mit Glaswolle verschließt. Der Phosphor wird über dem Bunsenbrenner erhitzt. Zuerst reagiert der weiße Phosphor unter Feuererscheinungen mit dem im Reagenzglas vorhandenen Sauerstoff. Bei weiterem Erwärmen sieht man Dämpfe aufsteigen, die sich weiter oben im Reagenzglas niederschlagen - roter Phosphor ist entstanden.

Eine weitere Möglichkeit, aus weißem Phosphor roten herzustellen, zeigt Versuch neun.

Versuch 9 : Man saugt etwas unter Wasser geschmolzenen, weißen Phosphor in ein Glasrohr (Piläus-Ball!!!) und schmilzt dieses an beiden Seiten zu. Dann umwickelt man dieses Glasrohr zur Hälfte mit Aluminiumfolie und setzt es so präpariert dem Sonnenlicht aus (mehrere Stunden sind nötig, um deutlich sichtbare Effekte zu erzielen). Der dem Sonnenlicht ausgesetzte Phosphor rötet sich deutlich, während der Phosphor im umwickelten Teil des Glasrohres seine ursprüngliche Farbe behält.

In den Versuchen acht und neun wird Energie in Form von Wärme bzw. Licht zugeführt, so daß eine oder mehrere der sechs Phosphor-Phosphor-Bindungen aufbricht (aufbrechen). Die dabei entstehenden P_4 -Radikale polymerisieren, und es entstehen netzartige Gebilde, die noch relativ ungeordnet sind. Da die Bindungswinkel und Bindungslängen nur in geordneten Kristallgittern optimale Werte erreichen, wird auch dieser rote, amorphe Phosphor noch verhältnismäßig reaktiv sein. Wenn man Kristalle erhalten will, die mit bloßem Auge sichtbar sind, muß man ein bis zwei Wochen auf über 550°C erhitzen. Es entsteht dabei der violette Phosphor, der nach dem Erstdarsteller auch "Hittorf'scher Phosphor" heißt. Der violette Phosphor kristallisiert monoklin in einem komplizierten Schichtengitter, das aus parallel angeordneten, fünfeckigen Röhren aufgebaut ist. Diese Röhren bestehen aus P_8 -Käfigen bzw. P_9 -Gruppierungen, die zur Vernetzung mit

der kreuzweise darunterliegenden Schicht dienen. Diese Doppelschichten sind auf Lücke angeordnet und werden nur durch van der Waals Kräfte zusammengehalten. Die Entzündungstemperatur liegt oberhalb 400°C. Diese Phosphormodifikation ist ungiftig, da sie aus einem hochmolekularen und dadurch unlöslichen Netzwerk sehr geringer Reaktivität (gegenüber weißem Phosphor) besteht. Ein Gemisch von rotem Phosphor mit starken Oxidationsmitteln (z.B. KClO_3) explodiert jedoch schon beim Verreiben - ein Effekt, der in den Zündhölzern ausgenützt wird.

Setzt man weißen Phosphor einem Druck von 12000 atm. bei 200°C oder einem kurzen hohen Druckstoß (100000 atm.) aus, dann geht er in schwarzen Phosphor über. Schwarzer Phosphor ist die spezifisch dichteste und bei Zimmertemperatur auch die thermodynamisch stabilste Form. Die anderen Modifikationen sind bei Zimmertemperatur nur metastabil. Die Umwandlungsgeschwindigkeit dieser Modifikationen ist jedoch so gering, daß sie nicht ins Gewicht fällt. Schwarzer Phosphor leitet den Strom wie ein Halbleiter und weist damit in Richtung der Metalle. Angeordnet ist der schwarze Phosphor in Doppelschichten orthorombischer Symmetrie. Die Doppelschichten liegen ähnlich wie bei Graphit schuppig übereinander.

Tetraphosphordekaoxid (Oxide)

Es gibt drei wichtige Phosphoroxide: P_2O_3 , P_2O_4 , P_2O_5 . Vom gemessenen Molekulargewicht aus gesehen existieren nur die Verbindungen P_4O_6 , P_4O_8 , P_4O_{10} , d.h. die Dimeren. In den monomeren Molekülen müßte der Phosphor Doppelbindungen ausbilden. Dies tut er jedoch, wie oben erwähnt, nicht. Ich werde hier nur auf P_4O_{10} genauer eingehen und beim Bildungsweg P_4O_6 streifen. Ich stelle P_4O_{10} dar, indem ich roten Phosphor verbrenne.

Versuch 10 : Man entzündet mit einem Bunsenbrenner eine kleine Menge roten Phosphor auf einem Blech und stülpt ein Becherglas darüber. Nur unter der Voraussetzung eines Sauerstoffüberangebotes

kann man sicher sein, daß quantitativ P_4O_{10} entsteht. Darum leitet man reinen Sauerstoff aus einer Bombe durch ein Glasrohr unter das Becherglas, unter dem der rote Phosphor verbrannt wird. P_4O_{10} ist ein weißes Pulver, das nach Beendigung des Versuches zum größten Teil im Becherglas hängt.

Sofort anschließend an diese Reaktion führt man den folgenden Langzeitversuch durch:

Versuch 11 : Das Becherglas mit dem P_4O_{10} wird auf eine Differenzwaage gestellt. Zum Schluß des Vortrages liest man die Gewichts-differenz ab. Da P_4O_{10} sehr stark hygroskopisch ist, zieht es Wasser aus der Luft an (s.u.).

Ob man für diese Versuche roten oder weißen Phosphor benutzt, ist ohne Bedeutung. In den vorhergehenden Versuchen war deutlich zu sehen, daß in beiden Fällen ein weißer Rauch entsteht, der in beiden Fällen P_4O_{10} enthält. (Nachweis ist zu aufwendig, darum führe ich ihn nicht vor) Gehen wir also vom P_4 -Tetraeder des weißen Phosphors aus: Er steht unter hoher Spannung und entspannt sich durch Einbau eines Sauerstoffatoms in jede P-P-Bindung zu einer P-O-P-Bindung. Es entsteht das sehr giftige, weiße, wachsartige, kristalline P_4O_6 , das eine hohe Symmetrie aufweist. Da wir jedoch unter O_2 -Überschuß arbeiten, reagiert Phosphor zu P_4O_{10} . P_4O_{10} leitet sich strukturell von dem P_4O_6 -Molekül ab, indem sich - mit Hilfe des freien Elektronenpaares am Phosphor - ein exoständiges Sauerstoffatom an jedes Phosphoratom anlagert. P_4O_{10} ist ein weißes, schneeartiges, geruchloses Pulver. Seine wichtigste Eigenschaft ist es, sich mit Wasser zu einer Metaphosphorsäure (meist zunächst Tetrametaphosphorsäure $(HPO_3)_4 = H_4P_4O_{12}$) abzureagieren. Diese Reaktion setzt sich über Polyphosphorsäuren bis zur Orthophosphorsäure, H_3PO_4 , fort. Es werden jeweils P-O-P-Bindungen hydrolytisch gespalten. Man sieht mittels

der Waage, daß sich das Gewicht verändert hat. Es ist Wasser aus der Luft aufgenommen worden (siehe Versuch elf). Aus dem oben aufgezeigten Grund ist P_4O_{10} eines der wirksamsten wasserentziehenden Mittel (der Wasserdampfdruck über P_4O_{10} beträgt bei 20 °C weniger als 10^{-6} Torr). Aufgrund dieser Eigenschaft wird P_4O_{10} als Trockenmittel und zur Säureanhydridgewinnung eingesetzt ($H_2SO_4 - SO_3$; $2HNO_3 - N_2O_5$ usw.).

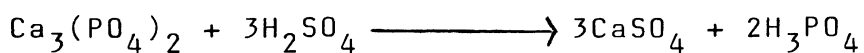
Monoorthophosphorsäure

Zunächst möchte ich zur einsichtigen Einordnung der Monoorthophosphorsäure einen kleinen Überblick über die Sauerstoffsäuren des Phosphors geben, um die Monoorthophosphorsäure dann entsprechend einordnen zu können. Es existieren vier Klassen (Arten) von Säuren mit den allgemeinen Formeln: H_3PO_n (Orthosäuren mit $n=2,3,4,5$); HPO_{n-1} ("Metasäuren" mit $n=2,3,4,5$); $H_4P_2O_n$ ($n=4,5,6,7,8$); zahlreiche Polyphosphorsäuren $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ (mit $n>3$). Ich beschränke mich auf die Monoorthophosphorsäure. Zur Darstellung der Phosphorsäure sind prinzipiell zwei Wege möglich. Einen davon - den trockenen Weg - habe ich im Laufe dieses Vortrages vorgestellt. Man verschmilzt ein Mineralphosphat, z.B. $Ca_3(PO_4)_2$ mit SiO_2 und C, und der in der Verbindung vorhandene Phosphor wird zu weißem Phosphor reduziert.

$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \longrightarrow 6CaSiO_3 + 10CO + P_4$
Der weiße Phosphor wird im Sauerstoffüberschuß zu P_4O_{10} verbrannt und mit Wasser zu H_3PO_4 umgesetzt.

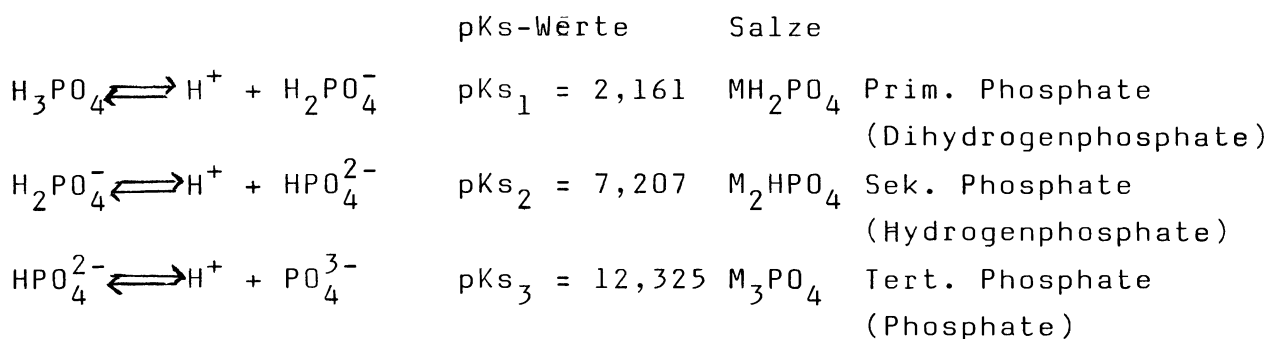
Versuch 12 : Das oben dargestellte P_4O_{10} (Versuch zehn) wird mit einem Überschuß an Wasser versetzt. (Beweis, daß es sich tatsächlich um Phosphorsäure handelt, siehe Versuch dreizehn)

Die zweite Möglichkeit zur Phosphorsäuredarstellung besteht in dem Weg des nassen Aufschlusses: gemahlene Phosphat wird mit verdünnter Schwefelsäure umgesetzt:



Das Calciumsulfat (Gips) filtriert man ab. Die erhaltene Phosphorsäure wird nun konzentriert. Im wasserfreien, reinen Zustand ist Phosphorsäure bei Zimmertemperatur klar, hart, geruchlos, wasserlöslich, kristallin. Der Schmelzpunkt liegt bei 42, 35°C. Die im Handel übliche 85%ige Phosphorsäure ist eine sirupöse Flüssigkeit.

Dafür sind, wie auch für den Festzustand, intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Sauerstoff- und Wasserstoffatomen der Phosphorsäuremolekel verantwortlich. Phosphorsäure ist eine dreiprotonige, bzw. dreibasige mittelstarke Säure, die unterhalb 500°C keine oxidierende Wirkung besitzt. Man kann folgende drei vereinfachte Gleichungen/ Gleichgewichte formulieren:



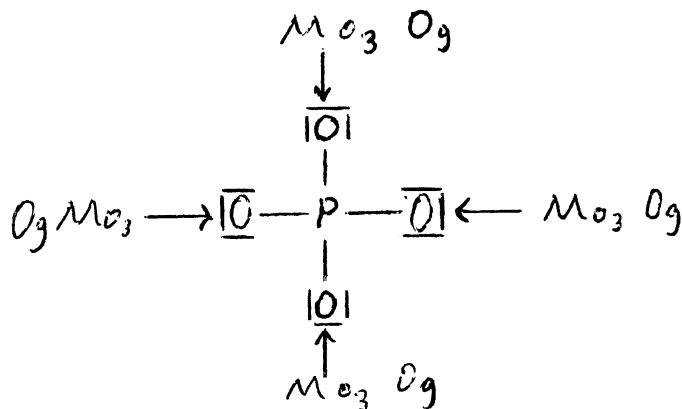
Die drei oben genannten Gleichungen machen deutlich, daß eine wässrige Lösung von Phosphorsäure stark sauer, von primären Phosphaten schwach sauer (pH = 4,5), von sekundären Phosphaten schwach basisch (pH = 9,5), von tertiären Phosphaten - vorausgesetzt sie sind löslich - stark basisch reagieren wird. Tertiäre Phosphate sind nur bei pH 14,5 ohne Hydrolyse löslich. Weiterhin ist ein Gemisch aus H_2PO_4^- und HPO_4^{2-} gut als Puffer im pH-Bereich 6 - 8 verwendbar.

Wegen ihrer milden sauren Wirkung wird H_3PO_4 anstelle von Weinsäure oder Zitronensäure als Säuerungsmittel in der Lebensmittelindustrie eingesetzt; z.B. für Limonaden, Coca Cola, etc.

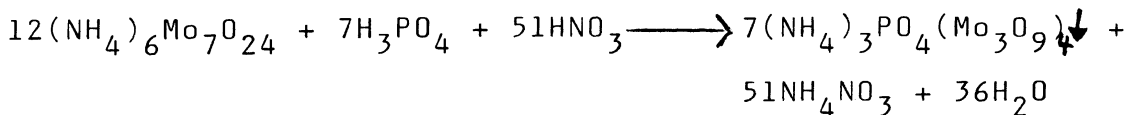
Zur Struktur des Anions: Das Phosphoratom ist tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Die Bindungslänge Phosphor-Sauerstoff von 1,56Å liegt zwischen Einfach- und Doppelbindung. Die Bindungsordnung beträgt 1,25. Man kann davon ausgehen, daß es sich um drei Einfachbindungen und eine Doppelbindung handelt. In der Doppelbindung bilden Sauerstoffatome $p\pi-d\pi$ -Beziehungen mit leeren d-Orbitalen des Phosphoratoms aus.

Die Sauerstoffatome können auch als Liganden anderer Anionen z.B. Molybdän- oder Wolframsäure auftreten. Dabei bildet sich dann z.B. die 12-Molybdatophosphorsäure (es handelt sich um eine Heteropolysäure). Das Ammoniumsalz dieser Säure ist gelb gefärbt und sehr schwer löslich. Dabei müssen mindestens 12 Molybdänatome auf ein Phosphoratom vorhanden sein, da molybdänärmere Phosphormolybdänsäuren kein schwerlösliches Ammoniumsalz bilden.

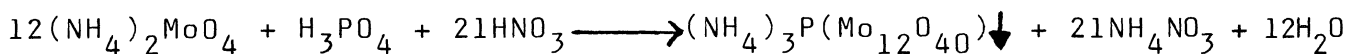
Der Komplex sieht folgendermaßen aus:



Gleichungen:



vereinfacht:



Dieser Nachweis ist durch Metallionen nicht störbar, er ist jedoch nicht spezifisch. Reaktionen mit Arsenaten ergeben die gleiche Fällung. Silicate und Germanate reagieren zu ähnlich gebauten gelben Heteropolysäuren. Aber in diesem Vortrag ist dieser Nachweis eindeutig, weil die drei eben genannten Elemente nicht eingesetzt wurden.

Versuch 13 : Man stellt eine gesättigte Lösung von Ammoniummolybdat her, säuert sie an und gibt sie mit einem Teil der Lösung aus Versuch zwölf zusammen. Es fällt ein gelber Niederschlag, wie oben beschrieben.

Damit ist bewiesen, daß es sich um Phosphorsäure handelt.

Literatur

- Christen, H. R. Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, Frankfurt, Berlin, München 1977, 5. Aufl. (Diesterweg/Salle).
- Schmidt, M. Anorganische Chemie, Mannheim 1967, (B.I. Wissenschaftsverlag).
- Holleman/Wiberg Lehrbuch der anorganischen Chemie, Berlin, New York 1976, (Walter de Gruyter).
- Wazer, J.R. van Phosphorus and its Compounds, Vol. II. New York 1961 (Interscience Publishers).
- Coebridge, D.E.C. The Structural Chemistry of Phosphorus, Amsterdam London, New York 1974 (Elsevier Scientific Publishing Company).
- Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie "Phosphor" Teil C, Weinheim/Bergstraße 1965 (Verlag Chemie GmbH).
- Kraft, F. Phosphor - von der Lichtmaterie zum chemischen Element, in: Angewandte Chemie, Bd. 81 (1969), S. 634ff.
- Neumüller, O.-A. Römpps Chemie-Lexikon, Stuttgart (Franckh'sche Verlagshandlung).
- Christen, H.R. Einführung in die Chemie. Lehrerband, Frankfurt, Berlin, München (Diesterweg/Salle).
- Stapf/Rossa Chemische Schulversuche, Berlin, (Volkseigener Verlag; Volk und Wissen).
- Glöckner/Bukatsch Experimentelle Schulchemie. Anorganische Chemie. Nichtmetalle II, Köln 1969, (Aulis Verlag).

- Flügel, R. Die Chemie in Versuchen. Phywe-Schriften-
reihe Teil 1. Anorganische Chemie,
Göttingen
(Industrie-Druck GmbH Verlag).
- Stapf, H. Chemische Versuche im Unterricht,
Berlin 1953
(Volkseigener Verlag; Volk und Wissen).
- Mahr/Fluck Anorganisches Grundpraktikum, Weinheim,
New York 1976,
(Verlag Chemie).