16090.

Der Phosphor

und

seine Verbindungen.

Eine

zur Erlangung der Würde eines Magisters

der Pharmacie

geschriebene

und mit Genehmigung

Einer Hochverordneten medicinischen Facultät

der Kaiserlichen Universität zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmte

Abhandlung

von

Julius Klever.

BIBLIOTH: ACADEM: DORPAT:

Dorpat 1848.

Gedruckt bei J. C. Schünmann's Wittwe.

Der Druck ist gestattet, doch muss nach Beendigung desselben die vorgeschriebene Anzahl von Exemplaren dem Dorpatschen Censur-Comitté abgeliefert werden.

Dorpat, am 23. März 1848.

Dr. Bidder,
d. Z. Decan der medic. Facultät.

D17336.

Einleitung.

Die Chemie ist eine der ältesten Wissenschaften, worauf schon ihr Name hindeutet, denn das Wort Chemie ist arabischen Ursprungs (von Chema das Verborgene, das Schwarze im Auge) als Sinnbild des Verborgenen. Die Aegyptier[1]) scheinen unter den ältern Völkern die meisten chemischen Kenntnisse besessen zu haben, denn sie wussten eine Menge Salze zu bereiten; sie kannten Bier, Essig, Seife, Metalllegirungen und Farben; sie wussten Leichname gegen die Verwesung zu schützen etc.[2])

Vom 8ten bis zum 13ten Jahrhundert wurde die Chemie bei den Arabern in Nord-Afrika und Spanien besonders gepflegt. Diese beschäftigten sich unter anderem auch mit der Kunst, unedle Metalle in edle zu verwandeln und eine Arzenei zu finden, durch welche

1) Ausser diesen noch: die Phoenicier, Griechen, Römer, Israeliten.

2) Kopp's Geschichte der Chemie. 1. B. S. 23.

der menschliche Körper unsterblich gemacht würde. Sie suchten den Stein der Weisen[3]) und legten den Grund zur Alchemie.

Die alchemistischen Beschäftigungen erhielten sich bis zum 17ten Jahrhundert. Gegen Ende des 17ten aber und zu Anfange des 18ten Jahrhunderts, erhielt die Chemie durch die Entdeckungen Newton's, Boyle's, Stahl's u. s. w. eine andere Richtung. Das Chaos von Thatsachen und Erfahrungen wurde mehr und mehr gelichtet, bis Lavoisier, der messend und wägend zu Werke ging, in den 80ger Jahren des vorigen Jahrhunderts einen neuen Weg bahnte. Von dieser Zeit nun an, hat die Chemie reissende Fortschritte gemacht, da so viele Gelehrte sich dieser, für das menschliche Leben, für alle Gewerbe und Künste so wichtigen und wohlthätigen Wissenschaft fast ganz weihen.

Um aber tiefer und gründlicher in diese nützliche Naturwissenschaft eindringen zu können, müssen pecuniäre Mittel vorhanden sein, denn Chemie kann nicht nur aus Büchern erlernt werden, sie muss durch Anschauung und practische Beschäftigung im Laboratorio studirt werden. Solcher Mittel entbehren aber Viele

3) Unter dem Stein der Weisen verstanden die Alchemisten eine Substanz, welche, mit schmelzenden unedlen Metallen in Berührung gebracht, dieselben in Gold verwandelt; sie wurde auch „das grosse Magisterium", „die rothe Tinctur" genannt; den letzteren Namen erhielt sie, weil sie die Farbe der unedlen Metalle in die des Goldes verwandelte. (Kopp's Geschichte der Chem. II. B. S. 155.)

und insbesondere häufig junge Pharmaceuten, die während ihrer Lehr- und Gehilfenzeit zu sehr dem Broderwerb und dem Geschäft ihrer Vorgesetzten obliegen müssen, als dass sie noch besondere Arbeiten und Versuche zur Vermehrung ihres eigenen Wissens ausführen könnten. Daher ist's auch manchem, die Chemie mit Lust betreibenden, Pharmaceuten erst in reiferen Jahren, wo er Besitzer oder Verwalter einer Apotheke werden kann, möglich, sich mit Eifer tiefer in diese edle Naturwissenschaft hineinzuwagen um zur Erweiterung derselben beitragen zu können.

Da nun auch mir aus den angedeuteten Ursachen bis jetzt zu geringe Hilfsmittel zu Gebote standen, um durch eigene Erfahrungen, die Pharmacie mit neuen Entdeckungen zu bereichern, so habe ich den Phosphor zum Gegenstande dieser Abhandlung gewählt und das Wichtigste seines Verhaltens zu andern Körpern mit specieller Beziehung auf Pharmacie hervorgehoben. Wenn ich dabei auch nur bekannte Thatsachen zusammengestellt habe, so hoffe ich doch auf Würdigung der oben angedeuteten Schwierigkeiten und daher auf wohlwollende Nachsicht.

Inhalt.

I. Abtheilung.

Der Phosphor.

Geschichte. Vorkommen. Darstellung. Eigenschaften. Kennzeichen und Prüfung. Wirkung und Anwendung. Darstellung der officinellen Phosphorpräparate.

II. Abtheilung.

Die binären Verbindungen des Phosphors.

A. Uebergangsstufen zur vollständigen Phosphoroxydation. — B. Phosphorsäure. — C. Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff, Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel. — D. Verbindungen des Phosphors mit den Metallen.

III. Abtheilung.

Die phosphorsauren Salze.

I. Abtheilung.

Der Phosphor.

Geschichte.

Unter den einfachen Stoffen hat wohl keiner nach seiner Entdeckung in der Geschichte des Aberglaubens und der Unwissenheit eine grössere Rolle gespielt, als der Phosphor. Hinter seinem unheimlich leuchtenden weissen Dampfe und unangenehmen Knoblauchsgeruch ahnte das ungeläuterte, unwissenschaftliche Urtheil nur zu bald etwas Ungewöhnliches, etwas Dämonisches. So sehen wir nach einigen Chroniknachrichten den Phosphor, in einem Gläschen verschlossen, als einen „Spiritus familiaris," in der zweiten Hälfte des 17ten Jahrhunderts, in welcher Zeit er entdeckt wurde, umherspucken und zu einem einträglichen Spiel für die Betrüger und Charlatane werden, welche mit seiner Hilfe den Aberglauben von damals für ihre Zwecke zu benutzen wussten. Mit der immermehr zunehmenden und sich verbreitenden wissenschaftlichen Einsicht in die Geheimnisse der Natur, verlor natürlich auch dieses Spuckwesen seine Bedeutung und es stellte sich endlich die völlige Unschuld des Phosphors an allem Höllentreiben deutlich heraus.

Die Entdeckung des Phosphors im Jahre **1669** war wie viele andere auf dem Gebiete der Chemie — wo freilich die Alchemie noch Geltung hatte, — eine ganz zufällige. Brandt, ein verunglückter Hamburger Kaufmann, der, um seinen misslichen Vermögensumständen wieder aufzuhelfen, sich lange Zeit mit dem Aufsuchen des Steines der Weisen und der Kunst Gold zu machen beschäftigt hatte, verfiel — wohl in der mir unlogischen Voraussetzung, dass der edelste Körper der irdischen Wesen, der menschliche, auch nothwendig das kostbarste irdische Gut, das Gold enthalten müsse — nach vielfältigen Versuchen endlich darauf, auch den Urin zu behandeln und gewann dabei, indem er den Urin zur Trockene verdunstete und dann mit Sand gemengt bei heftiger Glühhitze destillirte, den Phosphor in geringer Menge.

Der Name „Phosphor“ war schon früher bekannt und ist aus dem Griechischen abgeleitet. von „Licht“ und „tragen“ und bedeutet demnach soviel als Lichtträger. Später bezeichnete man mit diesem Namen alle Körper, welche im Finstern, auch bei niedriger Temperatur, leuchten, also ohne zu brennen, sei es, dass dieses Leuchten von ihnen selbst herrührte, wie bei einigen Thieren, z. B. Johanniswürmchen, Medusen, Seesterne u. s. w. letztere bei sturmbewegter See, dann auch einige Pflanzen, Calendula officinalis, Trapaeolum majus u. s. w. besonders nach sonnigen hellen Tagen, auch faules Holz; oder, dass sie das Licht erst von der Sonne aufnehmen und dann wieder ausstrahlen (Lichtsauger). Letztere nannte und nennt man auch jetzt

noch im Gegensatz zu den natürlichen, künstliche Phosphore; zu diesen gehören z. B. der Schwerspath, welcher zu grobem Pulver zerstossen, mit Traganthschleim zusammengeknetet, einige Stunden heftig geglüht dann den Namen Bologneser-Stein erhalten hat, ferner nach Osann, arseniksaurer Baryt mit Traganth zu Pasten geformt und geglüht, dann calcinirte Austerschalen mit rothem Schwefelarsen geglüht, u. s. w.[1]). Diese genannten künstliche Phosphore besitzen die Eigenschaft, wenn sie dem Sonnenlicht ausgesetzt werden, zu phosphoresciren.

Nach Brandt's Entdeckung des Phosphors stellten einige Jahre darauf (**1674**) auch Kunkel und der Engländer Boylé diesen Stoff aus dem Harn dar. Die Gewinnung des Phosphors nach ihrer Methode, war aber eine sehr schwierige und ekelhafte, bis Marggraf, ungefähr **1743**, eine leichtere einführte, indem er das reine schmelzbare Harnsalz (aus phosphorsaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron bestehend) mit gleich viel Sand, $\frac{1}{4}$ Kohle und einem Zusatz von salzsaurem Blei der Destillation unterwarf.

Auch untersuchte er die Ingredienzien zur Darstellung dieses Stoffes näher und entdeckte bei der Gelegenheit die Phosphorsäure.

Ein anderes Verfahren gab Giobert[2]). Es bestand darin, frischen Urin mit essigsaurem Blei niederzuschla-

1) Kämtz, Dr. Fr. Ludwig, Lehrbuch der Physik. S. 426 u. 427.

2) Annal. de Chem. T. XIII. p. 15.

gen, den Niederschlag mit Kohlenpulver zum Teig gemacht und in einem kupfernen Kessel getrocknet, in einer Retorte zu glühen.

Scheele gab darauf im Jahre 1769, also hundert Jahre nach der ersten Entdeckung des Phosphors, eine Methode an, die Phosphorsäure aus den Knochen der vierfüssigen Thiere zu gewinnen, und nach dieser Zeit pflegt man den Phosphor nur aus der Phosphorsäure darzustellen.

Vorkommen.

Der Phosphor wird in dem Mineral- dem Pflanzen- und dem Thierreich gefunden; am verbreitetsten ist er in der organischen Natur und in dieser vorzugsweise in einigen animalischen Excretionen und in den Knochen; er erscheint überall oxydirt als Phosphorsäure in Verbindung mit Basen.

Der Zustand, in welchem er sich in der Hirnsubstanz, in dem Faserstoff und dem Eiweiss befindet, ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit ausgemittelt worden; in den Knochen finden wir ihn als basisch-phosphorsauren Kalk; im Harn ist er als phosphorsaures Ammoniak und phosphorsaures Natron enthalten.

Als freie Phosphorsäure, oder als Phosphorsäure in Verbindung mit Kalk, Kali oder Eisen kommt er in einigen Pflanzen vor. (De Candolle Phys. vegetab. pag. 383, 387 und 390[3]).

3) Aus dem Senf, den Gartenkressensaamen u. a. stellte

Im Mineralreich trifft man ihn als phosphorsauren Kalk, phosphorsaures Blei, Eisen, Mangan, phosphorsaures Kupfer u. s. w.

Darstellung.

Oben habe ich bereits bemerkt, dass seit der Entdeckung der Phosphorsäure in den Knochen der Phosphor vorzugsweise aus denselben bis jetzt dargestellt wird. Das Verfahren dessen man sich in den Fabriken, weil die Darstellung im Kleinen unvortheilhaft ist, bedient, ist die ursprünglich von Scheele angegebene Darstellungsweise mit einigen Veränderungen und Verbesserungen. Weissgebrannte Knochen werden durch Digestion und nachheriges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es bilden sich hiebei: löslicher saurer phosphorsaurer Kalk und zu Boden fallender sehr schwer löslicher schwefelsaurer Kalk. (Gyps.) Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit, Auslaugen des Rückstandes und Einkochen der Lösung in bleiernen Kesseln bis zur Consistenz eines Syrups, wird nun endlich dieser syrupsdicke Rückstand, mit frischgeglühter, feingepulverter Holzkohle zu einem Teig angerührt, letzterer unter beständigem Umrühren in flachen eisernen Gefässen über freiem Feuer bis zu schwachem Rothglühen erhitzt, um alle Feuchtigkeit zu entfernen[4]).

Marggraff den Phosphor 1743 dar. (Kopp's Gesch. der Chemie. III. B. S. 330.)

4) Dies Entfernen der Feuchtigkeit ist nicht zu unterlassen, weil sich bei der spätern Desoxydation der Phosphor-

Nachdem nun die Feuchtigkeit entfernt ist, wird die noch heisse Masse in irdene Retorten die mit einem feuerfesten Ueberzug versehen sind, gethan und der trockenen Destillation unterworfen, erst zum Rothglühen und dann bis zum Weissglühen erhitzt.

Der Phosphor geht nun, sobald die Zersetzung beginnt, in Dämpfen und Tropfen in das Wasser der Vorlage über, in welches man ihn durch einen Vorstoss aus Kupfer leitet, und erstarrt unter dem Wasser. Man erhitzt nun die Retorte so lange, bis noch Phosphordämpfe übergehen. In ungefähr 20—30 Stunden können schon grössere Mengen beendet werden. Nach beendeter Operation wird nun der Phosphor unter dem Wasser in kleine Stücke zerschnitten und zur Entfernung der anhängenden Unreinigkeiten, als partiell verbrannter Phosphor, Kohle u. s. w. unter warmem Wasser geschmolzen, durch dichte Leinwand gepresst, oder auch wohl durch eine nochmalige Destillation in Glasretorten gereinigt, oder endlich in mit Wasser angefüllte Bonsdorfsche Röhren gethan und diese in heisses Wasser gestellt. Der Phosphor schmilzt, die Unreinigkeiten la-

---

säure durch die Kohle auch neben entweichendem Kohlenoxydgas, leicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas bilden würde, wodurch erstens Verlust an Phosphor und zweitens Gefahr für die Arbeitenden entstehen müsste. Deshalb taugt auch zur Darstellung des Phosphors die reine Phosphorsäure nicht, denn es würde immer Wasser zersetzt und Phosphorwasserstoffgas gebildet werden und da die Phosphorsäure in der Weissglühhitze flüchtig ist, so würde sie der Desoxydation durch die Kohle entgehen.

gern sich entweder oben oder unten ab, werden entfernt und der Phosphor kömmt nun in Form von Stangen, unter Wasser oder Weingeist aufbewahrt, in den Handel. Will man ihn ganz weiss haben, so schmilzt man ihn in einem Glase unter Weingeist, schüttelt stark um, giesst den Weingeist ab und behandelt ihn in gleicher Weise mit Aetzammoniakflüssigkeit, worauf man ihn wieder auf die angegebene Weise stängelt. Eine andere Art der Entfärbung giebt Professor Göbel in Dorpat in seinen „Grundlehren der Pharmacie“ 4ter Bd. pag. 16 an, durch welche der Phosphor auch durchsichtig und rein erhalten wird, wenn derselbe in einer gesättigten Lösung von chromsaurem Kali, mit etwas Schwefelsäure versetzt, geschmolzen und geschüttelt wird.

Die ältere Art der Darstellung ist die, wie ich schon erwähnt habe, aus dem phosphorsauren Bleioxyd, welches durch Vermischen des frischen Harn's mit Bleizuckerlösung erhalten wird. Mengt man selbiges mit einem Fünftel Holzkohle und destillirt, so erhält man Phosphor. Auf diese Weise den Phosphor darzustellen, wäre zu kostspielig, daher man ihn fast immer aus den Knochen darstellt.

Der Prozess erklärt sich schon aus der Darstellung selbst, er beruht auf der Desoxydation der Phosphorsäure durch die Holzkohle. Die Phosphorsäure wird in starker Hitze durch die Kohle zerlegt, der Sauerstoff ersterer verbindet sich mit der Kohle zu Kohlenoxydgas, zugleich entsteht aber auch selbst bei völliger Abwesenheit von Wasser, durch Verbindung des, in der

Holzkohle enthaltenen Wasserstoffs mit etwas Phosphor, eine geringe Menge Phosphorwasserstoffgas, welche Gasarten durch ein in der Mündung der Vorlage angebrachtes Glasrohr entweichen.

Bei der Darstellung aus dem phosphorsauren Bleioxyd, entzieht die Kohle ebenfalls der Phosphorsäure den Sauerstoff und auch hier werden dieselben Gase gebildet, welche entweichen und in der Retorte findet sich Bleioxyd mit metallischem Blei[5]). (?)

Eigenschaften.

Der Phosphor gehört zu der Classe der nichtmetallischen Körper. Er besitzt eine gelblichweisse Farbe und ist je nach der Reinigung durchscheinend oder durchsichtig. In der Kälte bei 0° ist er spröde und zeigt einen krystallinischen Bruch, in gewöhnlicher Temperatur ist er fest, aber biegsam wie Wachs. Auf 45° C. in verschlossenen Gefässen erhitzt, schmilzt er zu einer farblosen, oelartigen Flüssigkeit und krystallisirt unter günstigen Umständen bei langsamen Erkalten im Innern der Masse. Seine Krystalle sind nach Mitscherlich Rhombendodecaeder, gehören also dem regulären System an. In's Sieden kommt der Phosphor jedoch erst bei 300° C. (Liebig), bildet ein farbloses Gas und destillirt in verschlossenen Gefässen, wie oben bei der Darstellung erwähnt, über. Das spezifische Gewicht des starren Phosphors ist nach Liebig 1,77.

5) Bachmann's Handwörterbuch der Apothekerkunst. II. B. S. 355.

Weder der feste noch flüssige Phosphor leitet die Electrizität; bei gewöhnlicher Temperatur bildet der Phosphor an der Luft weisse knoblauchartig riechende Dämpfe, entstanden durch unvollkommene Oxydation desselben zu phosphoriger Säure, die flüchtig ist und im Dunkeln leuchtet; ist die Luft wasserhaltig, so wird das Wassergas von der sich bildenden Säure condensirt. Die Absorption des Sauerstoffs findet am raschesten statt und das Leuchten und Dampfen ist folglich am stärksten, wenn das Wassergas von Zeit zu Zeit erneuert wird. Im Sauerstoffgase leuchtet der Phosphor erst bei + 20 bis + 24° C., aber dieses Leuchten wird schwächer bis zu + 16°, wo es aufhört; es ist überhaupt um so schwächer, je trockener, wasserfreier das Sauerstoffgas ist. In feuchtem Sauerstoffgas dagegen findet das Leuchten mit Dampf und Erhitzung statt. Das vorübergehende Leuchten des Phosphors im Wasserstoff-Cyansäure-Cyan- und Stickstoffgase wird nach Fischer[6]) nur durch die eingemengte atmosphärische Luft hervorgerufen. Im leeren Raum des Barometers bringt der Phosphor kein Licht hervor, krystallisirt aber nach einigen Tagen; deshalb nun weil im luftleeren Raum kein Leuchteu erfolgt, hält auch Fischer das Leuchten nur für eine Folge der unvollkommenen Oxydation des Phosphors.

Liegen mehrere Stängelchen mit einander in Berührung, so erhitzen sie sich leicht, in Folge der bei

6) Berzelius' Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie. 1stes Heft des 26sten Jahrgangs. S. 126.

der Oxydation freiwerdenden Wärme, mehrere Grad über ihren Schmelzpunkt, in welcher Temperatur sich der Phosphor von selbst entzündet und unter Verbreitung eines weissen Dampfes zu Phosphorsäure verbrennt. Eben so entzündet er sich auch leicht beim Reiben. Aus dem eben Angeführten geht daher hervor, dass er unter Wasser oder gewässertem Weingeist aufbewahrt werden muss. Wird der Phosphor unter einer geräumigen Glasglocke im Sauerstoffgase angezündet, so verbrennt er mit grosser Energie mit dem blendendsten Lichte und erzeugt eine sehr hohe Temperatur; auch unter Wasser verbrennt der Phosphor, wenn Sauerstoffgas hineingeleitet wird, mit Lichtentwickelung. Durch's Licht, sowohl unter Wasser als auch in der Toricellischen Leere wird der Phosphor geröthet und wenn man geschmolzenen Phosphor schnell in eiskaltem Wasser erstarren lässt, wird er geschwärzt, jedoch ist weder der rothe noch der schwarze Phosphor chemisch von dem weissen verschieden. — Bringt man ein Stückchen Phosphor unter die Glocke der Luftpumpe und evacuirt schnell, so entzündet er sich zuweilen, welches befördert wird, wenn man den Phosphor mit zerstossenem Harz oder Schwefel bestreut. Man erklärt dies nach Professor Schmidt [7]) aus der schnellen Verdunstung und Berührung der Dämpfe des Phosphors mit dem Sauerstoff (?) im luftleeren Raum.

Unter Wasser bildet sich allmälig um ihn eine weisse Kruste, über deren Natur man noch nicht ganz

7) Schmidt, Handbuch der Naturlehre. S. 324.

im Reinen ist; einige halten dieselbe für Phosphoroxydul. Rose erklärt sie für Phosphor, welcher sich in einem eigenthümlichen Aggregatzustande befindet und sich vom gewöhnlichen Phosphor also nur durch die Anordnung seiner Molecüle unterscheidet. Nach Böttger soll sich solcher Phosphor nicht in Schwefelalkohol lösen.

Warum sollte sich hier der Phosphor in Folge einer nur physischen Einwirkung des Wassers so verändern, da die chemische Einwirkung des im Wasser enthaltenen Sauerstoffs [8]), wegen der so grosen Affinität des Phosphors zu ihm, dabei doch gewiss nicht ausbleiben dürfte.

Auch habe ich, um mich davon zu überzeugen, Phosphor einige Zeit unter Wasser aufbewahrt, aus dem ich die atmosphärische Luft durch gehöriges Auskochen entfernt hatte und gefunden, dass sich hiebei der weisse Ueberzug nicht bildete; jedoch habe ich den Versuch nicht lange genug fortgesetzt, um jetzt schon aus dem Resultat einen sichern Schluss ziehen zu können. Pelouze hält die weisse Kruste für ein Hydrat. Professor Göbel in Dorpat hält sie für reinen Phosphor, der sich lediglich durch andere Aggregation von dem durchsichtigen Phosphor unterscheidet; sein Wassergehalt ist nicht immer gleich, indem das Wasser nicht chemisch gebunden, sondern mechanisch aufgenommen ist.

In Wasser ist der Phosphor unlöslich, aber in Aether, Alkohol, fetten, ätherischen Oelen mehr oder

8) Ich meine den Sauerstoff der atmospärischen Luft, von welcher das Wasser ja immer etwas enthält.

weniger löslich; der wasserfreie Aether löst $\frac{1}{80}$, der gewöhnliche officinelle höchstens $\frac{1}{300}$ Phosphor auf. In zwei und einer halben Unze höchstrectificirtem Weingeist lösten sich nur ungefähr $4\frac{3}{4}$ Gran auf; die ätherischen und fetten Oele lösen mehr von demselben, die letzteren sogar bis 3% und leuchten dann an der Luft im Dunkeln, welches man jedoch durch Zusatz einiger Tropfen Terpentin- oder Citronenöls auch durch Rosmarien- und Wacholderbeerenöl verhindern kann[9]). Unter den Lösungsmitteln des Phosphors stehen das Dippelsche Thieröl und der Schwefelalkohol oben an. Die Lösungen des Phosphors in Oelen und Aether lassen sich durch ihren Geruch nach Knoblauch und durch das Leuchten im Dunkeln bei Berührung mit der Luft erkennen. Sowohl die Lösungen als auch der Phosphor in Substanz schlagen das Silber aus seiner Auflösung in Säuren als ein schwarzes Pulver metallisch nieder. Die ätherischen und weingeistigen Lösungen werden durch wässrige Flüssigkeiten getrübt; der Phosphor scheidet sich dabei als ein weisses Pulver ab. Aus den ätherisch-öligen Lösungen wird er durch weingeistige Flüssigkeiten niedergeschlagen, daher dürfte man nicht derartige Flüssigkeiten (z. B. Mixtura oleosa balsamica) mit einer Auflösung des Phosphors in ätherischen Oelen vermischen.

Kennzeichen und Prüfung.

Der Phosphor erscheint im Handel in gelben, gelbweissen, bisweilen röthlich angelaufenen, mehr oder weniger durchscheinenden federspuldicken Stangen. Die gute Beschaffenheit des Phosphors ergiebt sich nach Düflos — abgesehen davon, dass er alle angegebenen physischen und chemischen Eigenschaften besitzt, auch noch speciell daraus, dass 10 Gran davon in einem kleinen langhalsigen und engmündigen Kolben mit einer halben Unze reiner Salpetersäure durch Erhitzen oxydirt und dann mit dem 4fachen destillirten Wassers verdünnt, eine Flüssigkeit liefern, welche weder durch Schwefelwasserstoffgas, noch durch salpetersauren Baryt niedergeschlagen wird. Ein gelber Niederschlag durch das erstere Reagens würde Arsen zu erkennen geben; der Arsengehalt rührt von der käuflichen englischen Schwefelsäure her, die zur Darstellung der unreinen Phosphorsäure aus den Knochen angewendet wird. Man überzeugt sich, ob der gelbe Niederschag wirklich Arsen sei, dadurch, dass man ihn mit etwas Kalinatronkohle in einem Reductionskölbchen glüht, wo sich ein Anflug von metallischem Arsen bilden wird, der weiter untersucht werden kann.

Ein weisser Niederschlag durch das zweite Reagens zeigt Schwefel an, welcher bei der Behandlung mit Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt wurde, die mit salpetersaurem Baryt, unlöslichen schwefelsauren Baryt bildet. Eine Verfälschung jedoch mit Schwefel ist nicht wohl anzunehmen, indem dadurch das äussere Ansehen und die Consistenz des Phosphors zu sehr verändert wird.

9) Dulk, Preuss. Pharmacop. 3te Aufl. I. Th. S. 790.

Wirkung und Anwendung.

Der freie Phosphor ist ein scharfes, heftiges Gift. In kleinen Gaben wirkt er bei Thieren und Menschen als ein heftiges Reitzmittel, welches das Nervensystem, das Gefässsystem und die Secretionsorgane aufregt, nach grösseren Gaben treten dieselben Symptome ein, doch in stärkerem Grade, ausserdem Würgen, Erbrechen, Durchfälle und die Urin- und Schweissausscheidung wird bedeutend vermehrt, dann tritt nicht selten eine örtliche Entzündung z. B. des Magens oder überhaupt der mit dem Phosphor in Berührung gewesenen Theile ein. Der Phosphor in Substanz oxydirt sich im Magen zu phosphoriger und Phosphorsäure und dass phosphorige Säure in die Blutmasse übergehe, beweist nach Professor Oesterlen[10]) der Umstand, dass die Haut- und Lungenexhalationen einen knoblauchartigen Geruch zeigen, ja sogar im Dunkeln leuchten können.

Der Phosphor wird innerlich und äusserlich, obgleich nicht sehr häufig, als Arzeneimittel angewandt; äusserlich gewöhnlich in fetten Oelen als Linimentum phosphoratum, oder in ätherischen Oelen gelöst unter Salben gemischt; er dient äusserlich als Irritans und Aetzmittel; innerlich in Aether, Alkohol, oder am besten in Mandelöl gelöst als Emulsion; Gabe, innerlich aber nur in gelöstem Zustande von $\frac{1}{10}$ bis höchstens $\frac{1}{2}$ Gran pro Dosis.

Die Vergiftungen mit Phosphor gehören mit zu den gefährlichsten und erfordern baldige Hilfe. Man giebt

10) Oesterlen, Dr., Heilmittellehre. 1847. S. 781 bis 84.

in diesem Falle ein Brechmittel (eine Dosis Ipecacuanha) und recht viel schleimige einhüllende Getränke, um den Phosphor von der im Darmkanal enthaltenen Luft abzuhalten. Zur Neutralisation der sich etwa im Magen gebildet habenden Phosphorsäure giebt man, nachdem man das Erbrechen einige Zeit unterhalten hat, einen Esslöffel voll Magnesia usta in einem Glase Wasser, oder, in deren Ermangelung kohlensaure Magnesia. Zum Abwaschen äusserlicher Brandverletzungen wende man verdünnte Soda-Lösung oder ganz schwache Aschenlauge, hinterher erst die gewöhnlichen, bei Verbrennungen heilsamen Mittel an. Beim Untersuchen eines Vergiftungsfalles merke man darauf, ob sich nicht beim Erhitzen der Magencontenta einzelne Pünktchen entzünden, welches auf freien Phosphor deutet. Ist dies nicht der Fall, so suche man nach phosphoriger Säure in der zur Untersuchung erhaltenen Substanz, denn der Phosphor könnte ja schon oxydirt sein; finden wir phosphorige Säure, so können wir mit Bestimmtheit annehmen, dass Phosphor in Substanz in den Magen gekommen sei. Finden wir keine phosphorige Säure, so bleibt uns nichts übrig als auf Phosphorsäure zu prüfen.

Bei der Untersuchung der Luft und besonders bei der quantitativen Bestimmung des Sauerstoffgases bedient man sich zu den dabei gebräuchlichen Instrumenten, die man Eudiometer nennt, gewisser Substanzen, die begierig den Sauerstoff anziehen, z. B. des Schwammplatins, des

Schwefelkaliums, des Wasserstoffgases und auch des Phosphors. Döbereiner und Davy nehmen zu ihren Eudiometern den Phosphor.

Darstellung der officinellen Phosphorpräparate.

Da ich schon einige Arzeneimittel, in welchen der Phosphor gelöst vorkommt, erwähnt habe, als: Phosphoräther, Phosphoröle u. s. w., so darf ich nicht unterlassen, das Wichtigste über ihre Darstellung anzuführen, jedoch gilt ein für allemal die Regel, dass keines der nachfolgenden Mittel vorräthig gehalten, sondern ex tempore zu jedesmaligem Bedarf, da so selten Phosphor angewandt wird, bereitet werde. Das einzige Mittel, welches höchstens auf kurze Zeit vorräthig gemacht werden darf, indess nur in dem Falle, wenn man bestimmt weiss, dass es in ganz kurzen Zeiträumen wieder zu Repetitonen gebraucht wird, ist das Oleum phosphoratum. Man bewahre es dann in ganz kleinen bis oben zu gefüllten Gläschen, deren Quantität zu jedesmaligem Gebrauch verconsumirt wird, an dunklem Orte auf. Zur Darstellung der Phosphormittel rathen einige an, sich den gekörnten Phosphor vorräthig zu halten, indessen kann man ihn ganz entbehren, weil ja die Phosphormittel so selten gebraucht werden und ferner die Practic lehrt, dass der feingekörnte Phosphor, beim Herausnehmen aus dem Wasser und Trocknen zwischen Fliesspapier, sich seiner körnigen Beschaffenheit wegen, so erhitzt, dass er schnell in eine Masse zusammenballt und also

die Arbeit des Körnens vergeblich gewesen ist. Nur in dem Fall kann man Phosphor granuliren, wo man Rattengift bereitet und ihn mit der Flüssigkeit zum Gift anwendet, ich führe daher auch den ganulirten Phosphor an.

Gekörnter Phosphor.

Diesen erhält man auf die Weise, dass man Phosphor in einem Glase, mit einer Flüssigkeit übergossen, durch Eintauchen in heisses Wasser schmilzt, das Glas herausnimmt und in ein wollenes Tuch gewickelt bis fast zum Erkalten schüttelt. (Dies Verfahren kann auch beim Alcohol und Oleum phosphoratum angewendet werden.) Der Phosphor erhält hiedurch eine feinkörnige Beschaffenheit.

Phosphorhaltiger Aether.

Wie ich schon bei den Eigenschaften des Phosphors erwähnte, vermag der wasserfreie Aether ungefähr $\frac{1}{60}$ Phosphor aufzulösen. Man bringt daher in einem verschlossenen Glase 5 bis 6 Gran gekörnten abgetrockneten Phosphor mit einer Unze wasserfreiem Aether in Berührung, von Zeit zu Zeit umschüttelnd; nachdem man ihn einige Tage in Berührung gelassen, giesst man den Aether vom nicht gelösten Phosphor ab.

Der Phosphoräther stellt eine klare, helle, im Dunkeln an der Luft leuchtende, auf der Hand unter Verbreitung leuchtender, nach Phosphor riechender Dämpfe, verdampfende, bei Zusatz von Wasser sich milchig trübende Flüssigkeit dar. Die Trübung beim Zusatz von Wasser rührt von sich ausscheidendem feinzertheilten Phosphor her.

Phosphorhaltiger Alcohol.

Auf eine Unze höchstrectificirten Weingeistes nimmt man zwei bis drei Gran Phosphor, stellt das Gläschen in welchem beide Ingredienzien sich befinden, in warmes Wasser bis zum Schmelzen des Phosphors, nimmt dann heraus und schüttelt bis zum Erkalten, lässt den ungelösten Phosphor sich gehörig absetzen und giesst die Flüssigkeit ab. Sie ist wasserhell, riecht nach Phosphor und Weingeist und trübt sich auch beim Vermischen mit Wasser milchig. Eine Unze enthält, wie ich auch schon früher bemerkt, ungefähr gegen zwei Gran Phosphor gelöst.

Oleum phosphoratum. Phosphorhaltiges Oel.

Nach der preussischen Pharmacopoea nehme man auf eine Unze frischen Oeles zwölf Gran Phosphor und löse denselben auf gleiche Weise wie beim phosphorhaltigen Alkohol angegeben. Dieses phosphorhaltige Oel ist klar, leuchtet im Dunkeln an der Luft und lässt sich sowohl mit ätherischen Oelen als in Emulsionen mischen.

Wenngleich die Streichhölzchen nicht in den Officinen bereitet werden, so glaube ich doch die Bereitungsart der Masse zur Darstellung derselben anführen zu können und da kein Phosphorpräparat, sondern Phosphor zur Streichhölzchenmasse verwendet wird, so setzte ich die technische Anwendung hierher.

Phosphor, technisch zu Streichhölzchen.

Die bestimmte Menge arabischen Gummis wird mit Wasser zum Schleim angerührt, der Phosphor in diesen hineingelegt und durch Hineinstellen des Gefässes in ein

anderes mit heissem Wasser derselbe geschmolzen und nun so lange gerührt, bis die Mischung erkaltet ist. Zuletzt kommen die andern Ingredienzien, als chlorsaures Kali, Zinnober u. s. w. hinzu. — Man hat die Vorsichtsmassregel zu beobachten, dass der Phosphor während des Schmelzens nicht unbedeckt vom Schleim bleibe, indem er sich entzünden würde.

II. Abtheilung.

Die binären Verbindungen des Phosphors.

„In's Innere der Natur dringt kein erschaffener Geist.“ Diesen beliebten Ausspruch des grossen Haller scheint die Wissenschaft der Chemie mehr und mehr als einen unwahren herausstellen zu wollen. Die Untersuchungen Wenzels[10]), Richters, Daltons, Berzelius und anderer, dass sowohl die elementarischen Stoffe als auch ihre Verbindungen nur unter bestimmten Gewichtverhältnissen sich mit einander vereinigen, — diese Entdeckung ist in der That schon ein tiefes Eindringen in's Innere der Natur zu nennen und hat die Chemie namentlich unter der umfassenden Behandlung eines Lavoisier, Priestley, Scheele, Liebig, Gmelin und vieler anderer,

10) Wenzel, 1740 zu Dresden geboren, war der Sohn eines Buchbinders, entlief seinem Vater nach Holland, lernte Chirurgie und Pharmacie und wurde Schiffschirurg. Späterhin studirte er in Leipzig Chemie und wurde 1780 Director der Freiberger Bergwerke. Er starb 1793 daselbst. (Kopp, Gesch. d. Chemie.)

zu der Höhe erhobeu, welche sie jetzt unter den Naturwissenschaften einnimmt. — Diese Bemerkung glaube ich vorausschicken zu dürfen, wo ich von chemischen Verbindungen, hier von denen des Phosphors, zu reden habe, denn jedes Wissen, woran sich nicht das Bewusstsein seiner vollsten Bedeutung knüpft, scheint mir mehr ein todtes, als ein lebendiges, zur weitern Erkenntniss führendes zu sein.

Der Phosphor kommt, wie ich schon früher bemerkt, vorzugsweise in der Verbindung mit Sauerstoff vor. Die Verbindung mit Wasserstoff, das Phosphorwasserstoffgas, tritt bei den in Fäulniss begriffenen organischen phosphorhaltigen Körpern auf; es wird aber auch durch Zersetzung von Phosphormetallen durch gewässerte Säuren gebildet. Andere Verbindungen z. B. mit den Salzzeugern, — weis't die Natur, so weit wir sie kennen, nicht auf; wir können sie aber künstlich darstellen.

In den Officinen hat man es nur mit der Phosphorsäure und einigen ihrer Salze zu thun; ich mache daher auch nur diese zum Hauptgegenstande einer nähern Besprechung, die nicht officinellen Verbindungen werde ich nur vorübergehend erwähnen. Eben so führe ich die niedrigeren Phosphoroxydationen bloss als die Uebergangsstufen zu einer vollständigen Oxydation (der der Phosphorsäure), an.

A. Uebergangsstufen zur vollständigen Phosphoroxydation.

Wir kennen mit Gewissheit vier Oxydationsstufen des Phosphors, welche, wenn das Mischungsgewicht des

Phosphors durch die Zahl 31,4 ausgedrückt wird, auf folgende Weise bezeichnet werden:

1) Phosphoroxyd $P_2O = 70{,}8$.
2) Unterphosphorige Säure $PO = 39{,}4$.
3) Phosphorige Säure $PO_3 = 55{,}4$.
4) Phosphorsäure $PO_5 = 71{,}4$.

1) Phosphoroxyd $P_2O = 70{,}8$.

Man ist über die Zusammensetzung dieser Oxydationsstufe noch nicht ganz im Reinen, einige halten sie zusammengesetzt aus 2 Atom Phosphor und 1 Atom Oxygen, andere bestehend aus 3 Atom Phosphor und 1 Atom Sauerstoff. Das Phosphoroxyd von Pelouze 1832 entdeckt, bildet sich bei einem unvollständigen Verbrennen des Phosphors an der Luft und stellt eine röthliche, fast gelbrothe Substanz dar; dieselbe ist geschmack- und geruchlos schwerer als Wasser, leuchtet im Dunkeln auch beim Reiben nicht und ist in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und aetherischen Oelen, unlöslich. Es detonirt mit chlorsaurem Kali bei Berührung sehr heftig. Die Phosphorfeuerzeuge die jetzt durch die Reibhölzchen verdrängt sind, bestehen zum Theil aus Phosphoroxyd, phosphoriger Säure und feinzertheiltem Phosphor. Man fertigt sie auf die Weise an, dass man etwas trockenen Phosphor in ein kleines etwas hohes Cylinderglas mit enger Oeffnung bringt, das Glas im Sandbade erhitzt und einige Minuten lang Luft mit einem Löthrohr hineinbläst, bis die Wandungen mit rothem Phosphoroxyd bedeckt sind, dann rührt man bis zum Erkalten um und verstöpselt das Glas.

Darstellung des Phosphoroxydes. Man erhitzt nach A. Vogel Phosphor unter Wasser und lässt zu demselben Blasen von Sauerstoffgas treten, es tritt lebhafte Verbrennung ein, und es bildet sich Phosphorsäure die sich hernach im Wasser gelöst befindet und Phosphoroxyd in Gestalt von rothen Flocken umherschwimmend. Man sammelt und wäscht sie, befreit sie vom unoxydirten Phosphor wäscht sie abermals (um neu erzeugte Säure zu entfernen) und trocknet sie zuletzt im Vacuum der Luftpumpe über Vitriolöl. **Das Oxyd bildet mit Wasser ein Hydrat, mit Phosphorsäure verbindet es sich zu phosphorsaurem Phosphoroxyd** [11]) (ungefähr $_4P_2O + {}_3PO_5$) dieses ist pomeranzengelb, leicht zu pulvern, geruchlos, von schwachem Geschmack. Das Phosphoroxyd schwärzt sich in Ammoniakgas und in wässrigen Alkalien, indem es mit denselben in Verbindung eingeht, färbt sich indessen mit Säuren wieder gelb. Die schwarzen Verbindungen sind in Wasser etwas löslich und zersetzen sich bald in Phosphorwasserstoffgas und in phosphorsaures Alkali.

2) Unterphosphorige Säure $\dot{P}O = 39{,}4$.

Diese 1816 von Dulong entdeckte Säure bildet sich neben Phosphorstoffgas, wenn man Phosphor in der Siedhitze mit Aetzkalk und Wasser behandelt. In isolirtem Zustande kennt man die unterphosphorige Säure noch nicht.

11) Gmelin. I. Th. S. 595 u. 596.

3) Phosphorige Säure $PO_3 = 55{,}4$.

Sie bildet sich bei langsamer Oxydation des Phosphors an der Luft und ist mit Phosphorsäure gemischt in der durch langsames Verbrennen des Phosphors in kühler feuchter Luft erhaltenen Phosphorsäure in grosser Menge enthalten. Da sie sehr begierig das Oxygen aus der Luft anzieht, so ist es sehr schwierig, sie im reinen Zustande darzustellen. Im wasserleeren und reinen Zustande erscheint sie als ein weisses flüchtiges Pulver von knoblauchartigem Geruch, absorbirt begierig Wasser und Sauerstoff aus der Atmosphäre, bildet mit Wasser ein Hydrat, das unter Umständen krystallisiren kann, und giebt mit Basen die phosphorigsauren Salze. Letztere sowohl als auch die Säure selbst fällen das Silber und Quecksilber aus ihren Auflösungen, indem die phosphorige Säure den genannten Metallen den Sauerstoff entzieht und sich höher oxydirt.

B. Phosphorsäure $PO_5 = 71{,}4$.

Die Zeit der Entdeckung und das Vorkommen habe ich schon beim Phosphor erwähnt, ich gehe daher zur Darstellung über.

Darstellung.

Die Phosphorsäure kann auf mehrfache Weise gewonnen werden. Die Darstellungsarten ergeben sich zum Theil aus der Eigenschaft des Phosphors, unter allen Umständen, ausser in sehr niedrigen Temperaturen mit freiem oder leichtgebundenem Sauerstoff eine Verbindung einzugehen.

Man unterscheidet:

I. Gewinnung der Phosphorsäure durch unmittelbares Verbrennen des Phosphors in atmosphärischer Luft.

Man bedient sich hierzu eines Ballons oder einer Glasglocke. Man erhält auf diese Weise wasserleere Phosphorsäure. Der Phosphor verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der eingeschlossenen Luft. Die Phosphorsäure wird in höchst fein zertheiltem Zustande eine Zeit in der Atmosphäre der Glasglocke schwebend erhalten und allmählich zeigt sich ein hübsches Phänomen, nämlich die fein zertheilte Phosphorsäure tritt zu schneeähnlichen Flocken zusammen, die theils auf die Unterlage der Glocke niederfallen, theils sich in sehr zarten und leichten Flocken an die Seitenwände der Glocke anlegen. Diese wasserleere Säure kann aber nicht lange unverändert aufbewahrt werden, denn sehr bald zieht sie Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer syrupähnlichen Masse, welche eine concentrirte Lösung des Phosphorsäurehydrates (HO,PO_5) in Wasser ist. Diese Darstellungsweise der Phosphorsäure ist aber nicht practisch, da man die wasserleere Säure entbehren kann und andere Methoden vortheilhafter sind.

II. Gewinnung der Phosphorsäure mittelst einer langsamen Oxydation (dunkeler Verbrennung). Acidum phosphoricum per dili-quium paratum.

Man steckt Phosphorstangen von einigen Zollen Länge in entsprechende Glasröhren, stellt diese in einen

Glastrichter, setzt diesen auf eine Flasche und bedeckt den Trichter entweder mit einer Glasscheibe (jedoch nicht luftdicht) oder hängt über die Flasche und den Trichter eine Glasglocke und bringt den so vorgerichteten Apparat in einen feuchten Keller. Der Phosphor zerfliesst allmählig indem er Oxygen und Feuchtigkeit anzieht, und sammelt sich in der Flasche; die so entstehende Flüssigkeit besteht, wie schon erwähnt, aus phosphoriger Säure und Phosphorsäure. Man versetzt nun, wenn aller Phosphor sich oxydirt hat, die erhaltene Flüssigkeit in einer Porzellan- oder Platinschale mit Salpetersäure und erhitzt; wenn auf fernerem Zusatz von Salpetersäure sich keine rothen Dämpfe mehr erheben, also jene niedrigere in die höchste Oxydationsstufe umgewandelt ist, so verdampfe man die Phosphorsäure bis zur Syrupsdicke um die Salpetersäure, die etwa im Ueberschuss vorhanden war, zu entfernen. Will man verdünnte Säure, so verdünnt man sie bis auf das von der Landespharmacopoe vorgeschriebene spezifische Gewicht (1,135) mit destillirtem Wasser, will man aber die feste Säure darstellen, so verdampft man in einem Platintiegel weiter, bringt die Säure in glühenden Fluss und giesst sie dann auf eine kalte, mit etwas Mandelöl bestrichene Metallplatte aus. Die Masse erstarrt beim Erkalten und stellt die glasige Phosphorsäure (Acidum phosphoricum glaciale) dar, welche eine Verbindung von 1 Atom Phosphorsäure und 1 Atom Wasser, also Phosphorsäurehydrat $= PO_5 + HO$ ist.

III. Gewinnung der Phosphorsäure mittelst Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure.

Nach der neuesten 6ten Ausgabe der preussischen Pharmacopoe werden 24 Unzen Salpetersäure und 2 Unzen Phosphor in eine hinreichend geräumige, lose, mit einer Vorlage verbundene gläserne Tubulatretorte gebracht und im Sandbade gelinde bei 60° C erwärmt, bis der Phosphor vollsändig gelöst ist, indem man, was überdestillirt, bisweilen in die Retorte zurückgiebt. Darauf wird die Flüssigkeit in eine Porzellanschale gegossen und bis auf 6 bis 7 Unzen abgeraucht oder bis salpetersaure Dämpfe weder durch den Geruch noch durch ein mit Ammoniakflüssigkeit befeuchtetes Glasstäbchen wahrgenommen werden können. (Es ist durchaus nöthig, nachher noch etwas stärkere Salpetersäure zuzusetzen und damit zu erhitzen, bis keine rothen Dämpfe sich mehr zeigen; unterlässt man dies, so bleibt leicht etwas phosphorige Säure in der Flüssigkeit.) Dann werden 24 Unzen Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt und die Flüssigkeit einige Tage an einen warmen Ort gestellt. (Dies geschieht deshalb um den gewöhnlich im rohen Phosphor enthaltenen und jetzt durch die Behandlung mit Salpetersäure zu arseniger Säure oxydirten Arsenik, aus der Phosphorsäure zu entfernen, indem sich Schwefelarsen ausscheidet.) Man filtrirt nun und dampft im Wasserbade ab, bis aller Schwefelwasserstoff der im Ueberschuss vorhanden war, ausgetrieben ist und bringt die Säure dann auf das verlangte spezifische Gewicht. In 100 Theilen Säure von 1,135 spezifischem Gewicht sind 16 Theile wasserfreie Säure enthalten.

IV. Gewinnung der Phosphorsäure durch Ausscheidung derselben aus der Knochenasche.

Weissgebrannte gepulverte Knochen werden in einem irdenen Gefässe mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, mit $\frac{5}{6}$ ihres Gewichts Vitriolöl einer 24 bis 48stündigen Digestion bei der Siedhitze des Wassers ausgesetzt, und dann noch die Mischung $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Kalk zu Gyps, der zu Boden fällt und saurer phosphorsaurer Kalk bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst. Die Flüssigkeit wird durch einen leinenen Spitzbeutel filtrirt, der schwefelsaure Kalk nochmals mit Wasser ausgelaugt, bis er geschmacklos bleibt und wiederum auf's Filtrum gebracht; die erhaltenen sauren Flüssigkeiten vermischt man, lässt sie klar abstehen und verdampft sie in einem Porzellangefäss bis zur Syrupsconsistenz. (Diese Säure wird, wie ich oben erwähnt habe, zur Darstellung des Phosphors, dann auch zur Bereitung des officinellen phosphorsauren Natrons angewendet.) Um diese erhaltene Säure von den anhängenden Erdsalzen zu befreien, mischt man sie mit dem doppelten ihres Gewichtes Alkohol, welcher die Phosphorsäure aufnimmt und den neutralen phosphorsauren Kalk ausscheidet, der durch Filtriren von der Säure geschieden wird. Zieht man nun den Alkohol durch Destillation ab, so bleibt zwar eine gereinigtere Säure zurück, die aber dennoch

Spuren von Erdsalzen und Schwefelsäure enthält. Man kann nun zwar dadurch, dass man die Säure mit kohlensaurem Ammoniak behandelt und sich auf diese Weise phosphorsaures Ammoniak verschafft, die Erdsalze abscheiden, jedoch bleibt schwefelsaures Ammoniak in der Säure zurück, das sich beim nachherigen Erhitzen nicht leicht entfernen lässt. Es ist daher besser, die Phosphorsäure zum Arzeneigebrauch, nicht auf diese Weise, sondern durch schnelle Oxydation mit Salpetersäure darzustellen.

Eigenschaften.

Wie schon oben bemerkt, unterscheidet man in den Officinen eine flüssige und eine feste Phosphorsäure. Die flüssige Säure (die medicinische Phosphorsäure der Pharmacopoea borussica) hat ein spezifisches Gewicht von **1,13** und enthält **16** % wasserleere Säure [12]). Sie ist geruchlos, farblos und von sehr saurem nicht ätzendem Geschmack. Zink und Eisen werden unter Entwickelung von phosphorhaltigem Wasserstoff von ihr aufgelöst. Die Anwendung der Phosphorsäure und des metallischen Eisens in Pillenform ist daher, wenn eine chemische Verbindung beider und die Entwickelung erstgenannten Gases nicht erzielt werden, unstatthaft. Das essigsaure Blei und das salpetersaure Quecksilberoxydul werden von ihr aus der Auflösung weiss, nur ein wenig

12) Nach Dalton ist der Procentgehalt folgender: bei einer Säure von 1,85 sp. G. 50 %.
„ 1,6 „ 40 %.
„ 1,39 „ 30 %. (Gmelin. I. T. S. 581.)

in's gelbliche sich neigend, niedergeschlagen und diese Niederschläge sind in Salpetersäure löslich. Schwefelsaures Kupferoxydammoniak wird von ihr mit blaugrüner Farbe gefällt. Ferner zersetzt sie die meisten organisch-sauren Salze.

Die feste Phosphorsäure (Acidum phosphoricum glaciale), welche, wie erwähnt, durch fortgesetztes Erhitzen ersterer erhalten wird, enthält 1 Atom Wasser und ist also Phosphorsäurehydrat; sie ist hart, farb- und geruchlos, durchsichtig und verflüchtigt sich bei Weissglühhitze in weissen dicken Dämpfen. Silberne und irdene Gefässe werden von ihr in der Rothglühhitze angegriffen und sind dazu nur Gold- oder Platinschalen anzuwenden, jedoch hüte man sich, dass nicht Russ- oder Kohlenstäubchen hineinkommen, wodurch Phosphorsäure desoxydirt und Platinphosphor gebildet wird, in welchem Fall die Platingefässe durchlöchert werden. Sie löst sich in Wasser und Alkohol unter Knistern in jedem Verhältnisse. Ihr Bestreben, sich mit dem Wasser zu verbinden, veranlasst, dass sie an atmosphärischer Luft zerfliesst, eine dicke Flüssigkeit darstellend, aus welcher zuweilen vier- und sechsseitige Säulen anschiessen, die nach Professor Göbel [13]) eine Verbindung von 1 Atom Phosphorsäure und 3 Atom Wasser sind; durch grössere Aufnahme von Wasser aber flüssig werden. Daraus geht hervor, dass die feste Phosphorsäure in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren ist. Dies wären die äusseren physikalischen Eigenschaften der Phosphorsäure.

13) Grundlehren der Pharmacie. 4. B. S. 21.

Die Phosphorsäure tritt in drei verschiedenen Zuständen auf, welche von der Quantität Wasser, oder einer Basis bedingt werden, mit welcher dieselbe verbunden ist, so dass man

1) eine Metaphosphorsäure oder A-Phosphorsäure,
2) eine Pyrophosphorsäure oder B-Phosphorsäure,
3) die gewöhnliche oder C-Phosphorsäure unterscheidet.

1) Die C-Phosphorsäure oder die gewöhnliche Phosphorsäure. $PO_5 + {}_3HO$.

Sie wird erhalten, wenn man die auf nassem Wege (durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure) bereitete Phosphorsäure bei einer Temperatur, welche 180° C. nicht übersteigt, so lange verdunstet, als noch eine Gewichtsabnahme stattfindet. Sie hat die Consistenz eines dicken Syrups und vertauscht ihr chemisch gebundenes Wasser bei der Vereinigung mit Basen theilweise oder ganz gegen eine entsprechende Anzahl von Mischungsgewichten der fixen Basis, so dass ihre Salze entweder 3 Mischungsgewichte Base und dann kein Hydratwasser oder 2 Misch.-Gew. Base und 1 Misch.-Gew. Wasser oder 1 Misch.-Gew. Base und 2 Misch.-Gew. Wasser enthalten können. In den beiden letzteren Fällen vertritt das Wasser die Stelle der Base. Sind diese Verbindungen in Wasser löslich, so fällen sie aus den Auflösungen der schweren Metalloxyde Verbindungen von 1 Misch.-Gew. Phosphorsäure mit 3 Misch.-Gew. des Metalloxydes. Salpetersaures Silberoxyd wird schön citronengelb gefällt. In einer Eiweisslösung und in Barytsalzen bringt diese Säure keine Trübung hervor.

2) Die B- oder Pyrophosphorsäure. $PO_5 + {}_2HO$.

Diese wird aus der C-Phosphorsäure erhalten, wenn man dieselbe bis auf 213° C. erhitzt. Ihr Verhalten gegen Basen ist wie das der obigen Säure. Sie vertauscht ihr Wasser ganz oder theilweis gegen eine entsprechende Menge Basis. Die löslichen Salze dieser Säure, welche 2 Misch.-Gew. Basis enthalten, werden gebildet entweder dadurch, dass man die Säure und die Basis unmittelbar zusammenbringt, oder auch dass man die C-phosphorsauren Salze, welche 2 Misch.-Gew. Basis enthalten, der Glühhitze aussetzt, wobei das basische Wasser entweicht, ohne bei der Auflösung des Salzes in Wasser sogleich wieder aufgenommen zu werden; erst nach langer Zeit, und besonders, wenn die Lösung aufgekocht wird, findet diese Aufnahme von Wasser wieder statt. Diejenigen Salze, in denen 1 Misch.-Gew. Basis und 1 Misch.-Gew. Wasser enthalten sind, reagiren sauer. Die löslichen b-phosphorsauren Salze schlagen die schweren Metalle aus ihren Auflösungen nieder, welche Niederschläge aus 2 Misch.-Gew. Säure bestehen. Der Silberniederschlag ist weiss, von erdiger Beschaffenheit und entsteht auch wenn die freie Säure in die Silberauflösung getröpfelt wird. Eiweisssolution wird von dieser Säure nicht gefällt.

3) Die A- oder Methaphosphorsäure das Acidum phosphoricum glaciale $PO_5 + HO$.

Sie bildet sich, wie schon oben bei der Bereitung des Acidum phosph. glaciale angegeben, bei der Rothglühhitze. Diese Säure in Wasser gelöst, schlägt das

Silber aus seiner Auflösung als eine weisse in der Wärme klebrige Substanz nieder, eine Verbindung von 1 Misch. Gew. Säure und 1 Misch. G. Silberoxyd; das Eiweiss macht sie in seiner Auflösung zu weissen dicken Flocken coaguliren. Die alkalischen Salze dieser Säure bildet man durch Glühen der entsprechenden b- oder c-phosphorsauren Salze, in denen nur 1 Misch. Gew. Säure enthalten ist, wobei in beiden Fällen das basische Wasser entweicht. Die Salze der a Phosphorsäure bestehen aus 1 Misch. Gew. Säure und 1 Misch. Gew. Basis, geben in Wasser eine neutrale Lösung und schlagen die schweren Metalloxyde aus ihren Auflösungen ebenfalls als neutrale Verbindungen nieder. Die Niederschläge, welche die a Phosphorsäure in Baryt- und Kalkauflösungen hervorbringt, lösen sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf.

Wird diese a Phosphorsäure in Wasser gelöst, so geht sie allmählich in b und dann in die c Phosphorsäure über. Durch Glühen mit Alkalien wird nach der Quantität derselben aus allen a phosphorsauren Salzen entweder b oder c phosphorsaures Alkali gebildet. — Die Phosphorsäure, welche durch rasches Verbrennen des Phosphors gewonnen wird, scheint indifferenter Natur zu sein, bis sie sich durch Berührung mit Wasser in das lösliche Phosphorsäurehydrat umgewandelt hat. —

Graham, welcher sehr genaue Untersuchungen über die genannten verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure angestellt hat, bezeichnet sie mit dem gemeinschaftlichen Namen — Metaphosphorsäure — (Umwandlungsfähige Phosphorsäure.) Er erklärt die oben angegebenen Eigenthümlichkeiten der Phosphorsäure auf die Art, dass er die einzelnen Modificationen als selbstständige Säuren betrachtet, welche gebildet werden durch die Verbindung dreier verschiedener nicht isolirbarer Radicale mit einem, zwei oder drei Aequivalenten Wasserstoff, welche in den Salzen durch entsprechende Aequivalente von Metallen ersetzt sind, demnach ist:

das Berseliusche c Phosphorsäurehydrat $= H_3 + PO_8$.
„ „ b „ $= H_2 + PO_7$.
„ „ a „ $= H + PO_6$.

(Duflo's Theorie und Praxis. I. Bd. S. 110 die neueste Ausgabe.)

Erkennung und Prüfung.

Man erkennt die officinelle reine Phosphorsäure daran:

1) dass Schwefelwasserstoff in ihrer Auflösung keinen Ninderschlag giebt. Ein gelber Niederschlag würde arsenige Säure anzeigen. Ein schwarzer oder anders gefärbter Niederschlag auf Kupfer oder irgend ein anderes Metall hindeuten.

2) Dass ein schön citronengelber Niederschlag entsteht, wenn zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd etwas von der zu prüfenden Säure hinzugesetzt und die Mischung dann vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt wird.

3) Frischgeglühte glasige Phosphorsäure giebt bei dem so eben angeführten Verfahren einen weissen Niederschlag, verliert aber, nachdem sie einige Zeit im aufgelösten Zustande gewesen, dieses Verhalten, indem

unter diesen Umständen der Niederschlag mehr oder weniger gelblich ausfällt.

4) Sie muss farb- und geruchlos sein und einen rein sauren Geschmack besitzen.

5) Salpetersaures Quecksilberoxydul darf keinen grauen Niederschlag hervorbringen, sonst enthielt sie phosphorige Säure.

6) Erhitzt man die Säure in einem Probircylinder über der Weingeistlampe, so dürfen die Dämpfe nicht das Lackmuspapier röthen. Thäten sie dieses, so würde dadurch die Gegenwart flüchtiger Säuren angezeigt werden; man prüft demnach:

7) Auf Salzsäure. Die mit etwas reiner Salpetersäure versetzte Phosphorsäure darf durch schwefelsaures Silber nicht getrübt werden.

8) Auf Schwefelsäure. Durch das Zutröpfeln der verdünnten Lösung von Chlorbarium darf in der Phosphorsäure keine Trübung entstehen, stellt sich eine weisse Trübung ein die beim Zusatz von mehr Phosphorsäure nicht verschwindet, so ist Schwefelsäure vorhanden.

9) Auf Salpetersäure. Beim Erwärmen der mit Indigosolution schwach gefärbten Säure, darf die Farbe nicht verschwinden.

10) Auf Ammoniak. Es entwickelt sich beim Uebersättigen mit Kali oder Kalk der ammonikalische Geruch.

11) Auf Kalk; und

12) Auf Bittererde; beide werden durch kohlensaures Ammoniak gefällt, besonders beim Erwärmen.

13) Auf Eisenoxyd. Man prüfe mit Schwefelcyankalium, wo dann rothe Färbung eintritt.

Anwendung.

Die Phosphorsäure wird in der Medicin fast nur im gelösten Zustande als Acidum phosphoricum der preusisch. Pharmacopoe von der oben angegebenen Stärke und als Acidum phosphoricum concentratum der Hamburger Pharmacopoe aus 1 Th. Acid. phosph. glac. und 3 Th. Wasser bestehend, angewendet. Das Acidum phosph. glaciale ist ein sehr überflüssiges und leicht zerfliessliches Präparat. Dann wird die Phosphorsäure zur Darstellung der phosphorsauren Salze gebraucht.

C. Verbindungen des Phosphors mit dem Stickstoff, Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel[14]).

a) Die Verbindung von Phosphor mit dem Stickstoff hat Rose (Poggend. Annalen. XXVIII. Pag. 529) entdeckt. Der Phosphorstickstoff aus 1 Atom Phosphor und 2 Atom Stickstoff bestehend, stellt ein leichtes, farbloses, geschmack- und geruchloses in der Glühhitze nicht schmelzendes, an der Luft sich aber nach und nach in der Glühhitze zersetzendes, gegen die meisten Reagenzien ziemlich indifferentes Pulver dar. Man stellt diese Verbindung dar wenn man über Phosphorchlorür in einem verschlossenen Gefäss Ammoniakgas leitet, es entsteht Phosphorchlorürammoniak; verdrängt man die atmosphärische Luft durch Kohlensäure und erhitzt nun so ent-

14) Bachmann. II. B. S. 359–67.

weichen Dämpfe von Salmiak (Chlorammonium) der sublimirt und PN_2 bleibt zurück.

b) Man unterscheidet einen festen und einen gasförmigen Phosphorwasserstoff. . Von letzterer Verbindung unterscheidet man, das selbstentzündliche und das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas. — Beide Gase sind isomer und bestehen aus 1 Atom Phosphor und 3 Atom Wasserstoffgas PH_3. Das erste wurde von Gengembre 1783, das zweite von B. Pelletier 1790 entdeckt. Auch Davy wird als Entdecker genannt. —

Paul Thenard soll noch einen flüssigen Wasserstoffphosphor entdeckt haben (Berzel. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineral. 26ster Jahrg. Bd. I. pag. 124) welcher ein starkes Lichtbrechungsvermögen besitzt und bei 20° C. noch flüssig bleibt. An der Luft entzündet er sich leicht und vom directen Sonnenlicht wird er zersetzt zu Phosphorwasserstoffgas.

Der feste Wasserstoffphosphor wird erhalten beim Auflösen des Phosphorkaliums in Wasser, indem er sich als gelbes Pulver abscheidet [15]). Nach Rose (Poggend. Anm. 19, pag. 549) geräth der Wasserstoffphosphor, das gelbe Pulver, erst bei der Siedhitze des Phosphors in Fluss; dabei destillirt Phosphor über und Wasserstoffgas wird frei.

Beim Zusammenbringen mit einem Tropfen concentrirter Salpetersäure entzündet er sich unter Bildung einer langen Flamme; löst sich in verdünnter Salpeter-

15) Gmelin. I. Th. S. 584.

säure bei 30 bis 40° C. auf. Zerfällt mit Chlor in Chlorphosphor und Salzsäure.

Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas kann erhalten werden, wenn man in eine Tubulatretorte 2 Theil concentrirte Aetzlauge und einen Theil zerstückelten Phosphor kocht, und das sich entwickelnde Gas über Quecksilber auffängt. Der Phosphor zerlegt mit Hilfe des Kalis das Wasser, es bildet sich, in Lösung bleibendes unterphosphorigsaures und phosphorsaures Kali und entweichendes Phosphorwasserstoffgas. Auch wenn Phosphorcalcium und Salzsäure in Berührung kommen, so tauschen diese ihre Bestandtheile aus und bilden das genannte Gas. Die Irrlichter und ähnliche Leuchterscheinungen, die man in dunkeln Nächten an sumpfigen Orten als kleine Flämmchen sieht, entstehen höchst wahrscheinlich durch die Erzeugung dieses Gases.

Das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas kann auf verschiedene Weise dargestellt werden: Nach H. Davy beim Erhitzen der krystallisirten phosphorigen Säure in einem Gasentwickelungs-Apparat. Nach Rose und Dumas entwickelt sich beim Erhitzen der wasserhaltigen phosphorigen Säure ebenfalls dieses Gas.

Eigenschaften beider Gase [16]). Diese Gasarten die sich auch beim Verwesen von Fischen bilden, besitzen einen Geruch nach faulen Fischen. Beide unterhalten nicht das Verbrennen und wirken schädlich beim Einathmen, sie sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Das leichtentzündliche Gas entzündet sich bei gewöhnli-

17) Gmelin. I. Th. S. 588—90.

cher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck in Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas. In der Luft entzünden sich die einzelnen Blasen mit lebhaftem weissen Licht; im Sauerstoffgas verbrennt das Gas mit blitzähnlicher heftiger Erschütterung und sehr glänzendem Lichte. Phosphoroxyd, schweflige Säure, Schwefelsäure, Chlorwasser, Salpetersäure, schwere Metalloxyde und deren Lösungen in Säuren und noch andere Stoffe zersetzen das Phosphorwasserstoffgas. Nach Rose und Graham haben beide Gase dieselbe Zusammensetzung nämlich PH_3. Die verschiedene Entzündlichkeit wird von den Chemikern auf verschiedene Weise erklärt. Rose erklärt sie aus einem isomeren Zustande, Davy hält fremde Beimengungen für die Ursache u. s. w.

c) Phosphor und Chlor verbinden sich in zwei Verhältnissen, ein Chlorür und ein Chlorid darstellend.

Das Chlorür = PCl_3 oder dreifach Chlorphosphor wird erhalten, wenn man langsam über Phosphor trockenes Chlorgas leitet; es geht als eine wasserhelle Flüssigkeit von 1,45 sp. G., an der Luft weisse Nebel bildend, in die Vorlage über. Wenn man es mit Wasser zusammenbringt, so zerfällt es in Salzsäure und phosphorige Säure.

Das Phosphorchlorid = PCl_5 oder fünffach Chlorphosphor bildet sich, wenn man Phosphorchlorür mit Chlorgas zusammenbringt. Der fünffach Chlorphosphor erscheint als ein weisses bei 100° C. verdampfendes und selbst noch unter dem Siedpunkt des Wassers als Dampf sich erhebendes Pulver. Mit Wasser zusammengebracht, entsteht schnell Phosphorsäure und Salzsäure.

d) Die Verbindungen des Phosphors mit Brom sind denen des Chlors ähnlich.

Das Phosphorbromür = PBr_3, erscheint als eine dünne wasserhelle höchst flüchtige Flüssigkeit.

Das Phosphorbromid = PBr_5, besitzt eine gelbe Farbe, ist krystallisirbar und lässt sich sublimiren.

e) Phoshor und Jod haben grosse Verwandtschaft zu einander; die Verbindungen erfolgen schon bei gewöhnlicher Temperatur fast immer unter Feuererscheinung. Die Verbindungen sind verschieden gefärbt, je nach der Quantität Jod, die man auf ein Theil Phosphor anwendet. 24 Theile Jod auf 1 Th. Phosphor liefern eine schwarze,
16 „ „ „ 1 „ „ „ eine graue und
8 „ „ „ 1 „ „ „ eine pommeranzengelbe Masse, letztere bei 100° C. schmelzend, bei stärkerer Hitze verdampfend.

Nach Davy[17]) verbinden sich die wässrige Jod- und Phosphorsäure, und geben eine gelbe, krystallinische, sublimirbare Masse.

f) Schwefel und Phosphor verbinden sich leicht mit einander und zwar in allen Verhältnissen unter Feuerentwickelung und Explosion.

Man stellt den Schwefelphosphor auf verschiedene Weise dar (siehe Gmelin, Anorg. Ch., pag. 645) z. B. Nach Pelletier schmilzt man unter Wasser Phosphor und fügt allmälig Schwefel hinzu (es erfolgt zuweilen Explosion, besonders wenn man zu stark erwärmt und beide Stoffe ungefähr gleich viel betragen). Nach Bött-

17) Gmelin. I. S. 691.

ger schmilzt man beide Stoffe unter kochendem Weingeist von 80 % zusammen. Nach Dupré erfolgt die Vereinigung unter erhitztem Steinöl auch bei grossen Mengen ohne Explosion.

Der Schwefelphosphor dampft und leuchtet an der Luft. Nach Böttger entwickelt Salpetersäure mit Schwefelphosphor unter starkem Zischen salpetrigsaure Dämpfe und entzündet ihn in wenigen Minuten.

D. Verbindungen des Phosphors mit den Metallen[18]).

Die Verbindungen des Phosphors mit den Metallen lassen sich im reinen Zustande ziemlich schwer darstellen, da die Affinität des Phosphors zu den Metallen eine weit geringere ist, als die des Schwefels zu diesen Körpern.

a) Mit den Metallen der Alkalien, mit dem Kalium und Natrium verbindet sich der Phosphor unter Lichtentwickelung.

b) Mit den Metallen der alkalischen Erden verbindet er sich auf die Weise, dass man über die bis zum Rothglühen erhitzten reinen Erden, über Kalk[19]), Baryt oder Strontia Phosphordämpfe leitet. Auch kann man

18) Die Darstellung von Phosphormetallen versuchte zuerst Marggraff (1740) indem er die Metalle fein zertheilt mit Phosphor erhitzte; er erhielt jedoch so, nur die Verbidung desselben mit Kupfer und Zink. (Kopp. 3. B. S. 336.)

19) Das Phosphorcalcium mit phosphorsaurem Kalk gemengt, erhielt zuerst Smitsson Jennant 1791, indem er Phosphordämpfe auf glühenden kohlensauren Kalk einwirken liess.

die genannten Körper in einem enghalsigen steinernen Gefäss vorsichtig bis zum Rothglühen erhitzen und hierauf allmählich den fünften Theil von ihrem angewandten Gewicht, Phosphor in einzelnen Stangen eintragen, wobei man jedesmal das Gefäss bedeckt. Ein Theil des Phosphors verbrennt hierbei; ein grösserer Theil geht aber mit dem Radical der Erden in Verbindung; zugleich wird auch phosphorsaure Erde erzeugt.

c) Mit den Metallen der eigentlichen Erden sind keine Verbindungen bekannt.

d) Mit den Erzmetallen.

Diese Verbindungen entstehen, wenn man das zerkleinerte Metall in einem hessischen Schmelztiegel bis zum Rothglühen erhitzt und nun, zwischen Fliesspapier gut abgetrockneten Phosphor in kleinen Mengen hineinlegt. Ein Theil des Phosphors verbrennt, ein anderer Theil verbindet sich mit dem Metall. Man thut so lange Phosphor hinzu bis von dem Metalle nichts mehr aufgenommeu wird. Eine andere Art der Darstellung besteht darin, dass man phosphorsaure Metalloxyde mit Kohle mengt und glüht; die Kohle reducirt Phosphorsäure und Metalloxyd zu Phosphormetall[20]).

Ferner durch Erhitzen einiger Metalloxyde mit Phosphor, wo sich ein Theil des Phosphors mit dem Sauerstoff zu Phosphorsäure, der andere mit dem Metall des Oxyd's zu Phosphormetall vereinigt.

20) Durch Erhitzen der Metalle mit Phosphorsäure und Kohle stellte B. Pelletier (seit 1788) eine grosse Anzahl von Phosphormetallen dar.

Eigenschaften.

Die Phosphormetalle sind fest und spröde; sie sind leicht flüssiger als das Metall, welches als Bestandtheil in diese Zusammensetzung gegangen ist, wenn dasselbe strengflüssig ist. Sie sind undurchsichtig und zeigen grösstentheils Metallglanz; sie sind unlöslich in Wasser, geschmacklos und werden beim Glühen an der Luft zersetzt, wobei sich sowohl der Phosphor als das Metall oxydiren, wenn letzteres nicht sehr schwer oxydirbar ist.

III. Abtheilung.

Die phosphorsauren Salze.

Von diesen gilt im Allgemeinen folgendes:

1) Die alkalischen phosphorsauren Salze lösen sich in Wasser auf und lassen sich daran erkennen, dass das salpetersaure Silberoxyd in ihren Lösungen einen gelben oder weissen, essigsaures Bleioxyd aber einen weissen Niederschlag hervorbringt. Ferner geben die löslichen phosphorsauren Salze mit Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlormagnesium, so wie mit schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurer Magnesia weisse, in Wasser unlösliche, aber in Salpetersäure und Salzsäure lösliche Niederschläge.

Das Eisenchlorid unter Mitwirkung von essigsaurem Kali ist ein besonders sicheres Erkennungsmittel wie der Phosphorsäure so der löslichen phosphorsauren Salze; es scheidet sich phosphorsaures Eisenoxydhydrat in Gestalt eines weissen flockigen, gelatinösen Niederschlages aus. Ist wenig Phosphorsäure vorhanden, so stellt sich der Niederschlag erst nach mehrstündiger Ruhe, oder nach dem Erhitzen der Flüssigkeit ein.

2) Die im Wasser nicht löslichen phosphorsauren Erden, lösen sich in Salz- oder Salpetersäure auf und werden durch Ammoniak aus der Lösung wieder abgeschieden. Ein ähnliches Verhalten zeigen indess auch die Arsen-Bor-Oxalsauren und fluorwasserstoffsauren Erden, weshalb man sich zuerst von der Abwesenheit dieser Säuren zu überzeugen hat. Duflos giebt zur Erkennung der in Wasser unlöslichen phosphorsauren Salze folgendes Verfahren an:

„Ein in Wasser unlösliches phosphorsaures Salz wird erkannt, wenn man es im feingepulverten Zustande, mit dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure und Wasser mengt, dann das Gemenge mit Alkohol versetzt, filtrirt, und nach Verdunstung des Weingeist's den sauren Rückstand mit Aetzammoniak neutralisirt. Tröpfelt man nun in die klare Flüssigkeit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich bei Anwesenheit von Phosphorsäure ein gelber Niederschlag.

3) Phosphorsaure Metalloxyde erkennt man auf folgende Weise:

Man kann sich durch Glühen des phosphorsauren Metalloxydes, mit kohlensaurem Natron leicht lösliches phosphorsaures Natron bilden, dieses in Wasser lösen, neutralisiren und durch salpetersaures Silberoxyd die Phosphorsäure nachweisen. (In vorher geglühter

Phosphorsäure oder in Lösungen des geglühten, gewöhnlichen phosphorsauren Natrons, giebt salpetersaures Silber keinen gelben, sondern einen weissen Niederschlag. Auch durch Kochen des phosphorsauren Metalloxydes mit kohlensaurem Natron und Wasser, Filtriren, Neutralisiren der Flüssigkeit und Prüfen mit salpetersaurem Silberoxyd erkennt man die phosphorsauren Metalloxyde.

Schliesslich mag ich nicht noch anzuführen unterlassen, was Liebig über die Auflöslichkeit der phosphorsauren Erden in Wasser unter Mitwirkung verschiedener Salze und der Kohlensäure anführt, wodurch sie denn als Nahrungsmittel von den Pflanzen aufgenommen werden können. Er sagt: „Die Art und Weise, in welcher phosphorsaure Erdsalze und namentlich der phosphorsaure Kalk, die Fähigkeit erlangen von den Wurzeln der Pflanzen aufgenommen zu werden, lässt sich durch sehr einfache Versuche darthun. Der phosphorsaure Kalk ist nämlich in reinem Wasser nicht löslich, aber er löst sich in einem Wasser leicht, wenn es Kochsalz oder ein Ammoniaksalz enthält. In Wasser, welches schwefelsaures Ammoniak enthält, löst er sich in dem Verhältnisse auf wie Gyps. Der phosphorsaure Kalk wird ferner mit Leichtigkeit vom Wasser aufgenommen, welches Kohlensäure enthält; er verhält sich gegen diese Lösungsmittel, ähnlich wie der kohlensaure Kalk.

Die phosphorsauren Salze sind, obgleich sie im Verhältnisse zu den andern zur Ernährung der Pflanzen dienenden Stoffe die kleinste Menge ausmachen, dennoch

vielleicht die wichtigsten; in England sahe man bei den an phosphorsauren Salzen so sehr erschöpften Feldern, den merkwürdigen Fall eintreten, dass die Einfuhr von Knochen von dem Festlande den Ertrag der Felder wie durch einen Zauber um's Doppelte erhöhte. Die Ausfuhr von Knochen aber bringt einen Verlust hervor der den Boden erschöpft, denn ein einziges Pfund Knochen enthält so viel Phosphorsäure, wie ein ganzer Centner Getraide. (Liebig's Agriculturchemie. 5te Auflage, S. 216.) Mehrere phosphorsaure Salze sind officinell, dieselben sind:

a) Phosphorsaures Natron
b) „ Natronammoniak
c) „ Eisenoxyduloxyd
d) „ Eisenoxyd
e) „ Quecksilberoxydul
f) „ Quecksilberoxyd.

Noch einige andere phosphorsaure Salze, die früher offizinell waren, sind in der Pharmacopoea univers. angegeben.

Darstellung der officinellen Phosphorpräparate.

a. Phosphorsaures Natron.

Es besteht aus 2 Misch.-Gew. Natron, 1 M.-G. basischem Wasser, 1 M.-G. Phosphorsäure und 24 M.-G. Krystallisationswasser. Findet sich in Verbindung mit Ammoniak im Harn.

Darstellung. Der flüssigen, mittelst Schwefelsäure aus den Knochen abgeschiedenen Phosphorsäure,

die man in einer Porzellanschale erhitzt, setzt man bis zur Neutralisation krystallisirtes kohlensaures Natron zu. Kohlensäure entweicht, basisch phosphorsaurer Kalk wird ausgeschieden und in der Lösung bleibt neutrales phosphorsaures Natron. Die Flüssigkeit trennt man vom Bodensatze, setzt noch etwas kryst. kohlensaures Natron zu (des leichtern Krystallisirens wegen), verdampft dann bis zum Krystallisationspunkt, sammelt die später herauskrystallisirten farblosen Krystalle, schiefe rhombische mit 4 Flächen zugespitzte Säulen bildend, trocknet und bewahrt sie gut verschlossen auf. Beim Erhitzen entlässt es das Krystallisationswasser, hält aber das basische Wasser zurück, welches erst beim Glühen entweicht. Darf beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren nicht aufbrausen; muss sich in Wasser klar lösen; die Lösung mit reiner Salpetersäure angesäuert und mit löslichen Baryt- und Silbersalzen versetzt, darf höchstens nur etwas getrübt nicht gefällt werden.

b. Phosphorsaures Natronammoniak.

Bestehend aus 1 M.-G. basischem Wasser, 1 M.-G. Phosphorsäure und 9 M.-G. Krystallisationswasser. Dieses Salz kommt in bedeutender Menge im Harn vor und wird auch Sal fusibilis urinae genannt.

Darstellung. Man mischt sieben Gewichtstheile krystallisirtes Phosphorsaures Natron mit 3 Gewichtstheilen Wasser, erhitzt bis das Salz mit dem Wasser zusammengeschmolzen ist und thut ein Gewichtstheil pulverisirtes Chlorammonium hinzu. Wenn sich auch dieses aufgelöst hat, so seihet man die heisse Flüssigkeit durch

dichte Leinwand und lässt sie an einem kühlen Orte krystallisiren. Es scheidet sich das obengenannte Salz ab, das man zu Löthrohrversuchen anwendet.

c. Phosphorsaures Eisenoxydul.

Man fälle eine Lösung von reinem Eisenvitriol in Wasser mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron. Der Niederschlag erscheint zuerst bei völligem Luftausschluss weiss und ist zusammengesetzt aus 2 M.-G. Eisenoxydul, 1 M.-G. Wasser und 1 M.-G. Phosphorsäure. — Der Niederschlag nimmt aber sehr schnell im Moment seines Entstehens eine bläuliche Farbe an, die an der Luft immer intensiver wird, und enthält nun neben jenem phosphorsaurem Eisenoxydul veränderliche Mengen von basisch phosphorsaurem Eisenoxyduloxyd.

d. Phosphorsaures Eisenoxyd.

Erhält man durch Fällen einer verdünnten Lösung des Eisenchlorid's oder des schwefelsauren Eisenoxyd's mit einer Lösung des Phosphorsauren Natrons. Der Niederschlag ist weiss. Besteht aus 2 M.-G. Eisenoxyd, 1 M.-G. basischem Wasser und 3 M.-G. Phosphorsäure. Dieser Niederschlag ist an der Luft unveränderlich. Das phosphorsaure Eisenoxydul sowie das phosphorsaure Eisenoxyd lösen sich in freien Säuren.

e. Phosphorsaures Quecksilberoxydul.

Wird erhalten durch Fällen des mit Salpetersäure angesäuerten salpetersauren Quecksilberoxyduls mit einer verdünnten Lösung des phosphorsauren Natrons. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der aber durch Einwirkung der Luft gelb wird. In der Hitze lässt es den grössten

Theil Quecksilber fahren und es hinterbleibt Phosphorsäure mit etwas Oxydul.

f. Phosphorsaures Quecksilberoxyd.

Dieses Salz ist fast gar nicht gebräuchlich, ich führe es nur deshalb an, weil ich die niedrigere Oxydationsstufe das Oxydulsalz nicht auch weglassen durfte, das doch dann und wann, obgleich auch selten, gebraucht wird.

Man erhält dieses Salz durch Fällen des salpetersauren Quecksilberoxydes mit durch Salpersäure angesäuertem phosphorsaurem Natron.

Dies wären nun die Bereitungsarten der gebräuchlichsten phosphorsauren Salze und da die allgemeinen Eigenschaften derselben von mir bereits erwähnt sind, so schliesse ich diese meine erste und zwar sehr kleine Arbeit mit der Bitte, dass selbige sich einer milden Beurtheilung erfreuen möge;

„Aller Anfang ist schwer!“ und

„Uebung macht den Meister!“

Diese beiden deutschen Sprüchworte ermunterten schon so oft manchen bei seiner Arbeit Verzagenden.

Streitsätze.

I. Die Vorschrift der neuesten Ausgabe der Preussischen Pharmacopoe zur Darstellung der medicinischen Blausäure halte ich für unzweckmässig, so dass es besser sein dürfte dieses Präparat in der Arzeneikunde gar nicht anzuwenden.

II. Die beste Methode zur Darstellung des Goldschwefels ist nach meiner Ansicht die aus dem Schlippschen Salze.

III. Die beste Methode zur Ermittelung des Arsens bei Arsenvergiftungen ist die von Fresenius und von Babo empfohlene.

IV. Als die geeignetsten Mittel zur Beseitigung der Feuchtigkeit in alten Wohngebäuden, so wie zur Verhinderung des Auftretens derselben in neuen, betrachte ich die von Vitruvius und Plinius schon in alter Zeit angegebenen und jetzt von den Professoren der Architectur Russko und Kwadri zu St. Petersburg in neuester Zeit (1847 d. 22. Febr.) vorgeschlagenen und verbesserten.

V. Den Liebig'schen Patentdünger halte ich zur Düngung der Felder und Wiesen für vollkommen zureichend und zweckmässig.

VI. Die bis jetzt bekannten Methoden zur Entfuselung des Branntweins sind sämmtlich unvollkommen.