ARCHIV DER PHARMACIE.

CXCIV. Bandes erstes Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Die officinelle Phosphorsäure und die Nachweisung der phosphorigen Säure in derselben.

Von Dr. Rieckher in Marbach. *)

Vor 3 Jahren war es die officinelle Phosphorsäure, resp. ihre Darstellung, welche mich beschäftigte, um gelegentlich jenes scharfe und kurze Dictum Hager's in seiner Kritik der Pharmacop. Germaniae zu prüfen. Sein Ausspruch „die schlechte Vorschrift der Pharm. Boruss. VII. ist gewählt“ wurde damals die Veranlassung für mich, noch einmal nach den Gründen für diese kurze Abfertigung zu suchen. Was das Verhältniss des Phosphors zur Salpetersäure betrifft, die Art den Phosphor zu oxydiren und die überflüssige Salpetersäure zu entfernen, so kam ich damals schliesslich zu dem Resultat, dass die Vorschrift denn doch nicht so zu verachten und das gefällte Urtheil ein zu strenges, wenn nicht ungerechtes sei.

Vor einigen Wochen nahm ich Veranlassung, einem meiner Zöglinge die Bereitung der Phosphorsäure im Kleinen zu zeigen, indem ich in einer Porcellanschale 1 Unze Phosphor mit 12 Unzen offic. Salpetersäure übergoss, einen Glas-trichter von entsprechender Grösse darüber stülpte, zuerst im

*) Als Separatabdruck aus dem Neuen Jahrb. f. Pharmacie von d. Hrn. Verfasser erhalten. Die Red.

Wasserbad und dann im Sandbad mittelst einer einfachen Weingeistlampe erhitzte bis aller Phosphor gelöst war. Die Lösung wurde zur Verjagung der überflüssigen Salpetersäure stärker erhitzt, als auf einmal die vorher ganz klare und farblose Flüssigkeit sich grauschwarz trübte. Wenige Minuten später sah man, ohne dass die Flüssigkeit zu kochen aufhörte, in dem farblos gewordenen Fluidum schwarze, glänzende Partikelchen herumschwimmen und kurze Zeit nachher aus der syrupdick gewordenen Flüssigkeit kleine Flämmchen zum Vorschein kommen, eine Erscheinung, welche nur einige Minuten dauerte. Der Rückstand war nach dem Erkalten beinahe fest, zog rasch Feuchtigkeit aus der Luft an und verflüssigte sich zu einem dicken Syrup. — Die Erklärung dieser Erscheinung ist ganz einfach: Die schwarzen Partikelchen waren nichts anderes als metallisches Arsen, reducirt aus der arsenigen Säure durch die Gegenwart der phosphorigen Säure, die kleinen Flämmchen waren selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, entstanden durch die Umsetzung phosphoriger Säure bei Gegenwart von Wasser:

Ich hatte also jene schon von Liebig und Wöhler vor vielen Jahren beobachtete und von Duflos in seinem chem. Apothekerbuch genauer beschriebene Reaction vor mir, welche ich vor 3 Jahren vergebens erwartet habe und welche ich, obwohl mit denselben Materialien arbeitend, nachher nicht wieder erhalten konnte.

Diese interessante Reaction dürfte eine eingehendere Besprechung verdienen. Hat man die Oxydation des Phosphors in einem langhalsigen Kolben oder noch besser in einer Retorte mit angelegter Vorlage beendet, giesst die etwas erkaltete Flüssigkeit in eine Porcellanschale und setzt sie auf freies Feuer, so tritt nach einiger Zeit während des Kochens eine stürmische Reaction ein, welche, wenn man mit grösseren Quantitäten arbeitet, eine äusserst heftige, wenngleich kurz andauernde sein kann. Eine Masse rothgelber Dämpfe entwickelt sich bald auf einmal (bei grösseren Mengen), bald weniger heftig aber länger dauernd (bei geringeren). Die

Flüssigkeit, welche vorher entschieden gelb oder gelblich gefärbt war, ist jetzt farblos geworden. Es ist dies die Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure. Nachdem die farblose Flüssigkeit einige Zeit lang weiter eingedampft worden, können nach Duflos zwei Fälle eintreten; entweder sie färbt sich plötzlich grauschwarz oder es kommen bei fortgesetztem Erhitzen Flämmchen aus der Mitte der Flüssigkeit zum Vorschein. Diese beiden Reactionen gehören der phosphorigen Säure an, können aber, wie in dem oben angeführten Beispiele ersichtlich, in derselben Flüssigkeit nacheinander auftreten.

Die nächste Frage war, ist durch die Reduction der arsenigen Säure zu Metall und durch die Zerlegung des Wassers unter Bildung von Phosphorwasserstoff alle phosphorige Säure oxydirt worden und die rückständige syrupdicke Phosphorsäure frei von PO^3 ? Obwohl diese Frage a priori mit Nein beantwortet werden musste, so gab doch eine Probe der mit Wasser verdünnten Säure mit einigen Tropfen Quecksilberchlorid versetzt keine Veränderung zu erkennen. — Die Pharm. Germ. entbehrt jeder Angabe und die Ph. Würtemb. enthält eine zu unbestimmte, so dass ich erst nach längerem Hin- und Hersuchen das rechte Verhältniss glaube getroffen zu haben. Gleiche Theile der offic. Phosphorsäure und einer Sublimatlösung von 2 Gran auf die Drachme gemischt und in einem Reagenscylinder erwärmt, jedoch nicht über 80° , zeigten sich als ein sehr empfindliches Reagens auf phosphorige Säure. Geringere Mengen derselben verursachen beim Erwärmen ein Opalisiren, welches nach 24 Stunden einen geringen Niederschlag von Calomel zur Folge hat, während die überstehende Flüssigkeit absolut klar erscheint. Spuren von phosphoriger Säure erzeugen erst nach 2—3 Stunden eine schwache Opalisation. Unsere oben erhaltene Phosphorsäure verursachte mit Wasser verdünnt bis zur Stärke der offic. Säure und mit gleichem Volum der Sublimatlösung versetzt, ein Opalesciren, enthielt also noch phosphorige Säure.

Um die Temperatur zu bestimmen, in welcher die Reaction der phosphorigen Säure 1. gegen Salpetersäure, 2. gegen

4 Die offic. Phosphorsäure u. d. Nachweisung d. phosphor. Säure in derselb.

arsenige Säure und 3. gegen Wasser vor sich geht, wurden 2 Unzen Phosphor und 24 Unzen offic. Salpetersäure ganz wie das erstemal behandelt, bis der Phosphor bis auf einige Gran gelöst war. Am andern Tage wurde die Flüssigkeit auf einer Lampe erhitzt und folgende Bestimmungen gemacht: Bei 50° bildeten sich stecknadelkopfgrosse Gasblasen, welche an der Oberfläche unter Entwicklung eines weissen Rauches zerplatzten; der noch vorhandene Phosphor veranlasst schwache Gasentwicklung, welche bei 70° schneller vor sich geht; zwischen 80 und 90° kommen kleine Phosphorkügelchen an die Oberfläche und werden theils mit, theils ohne Verbrennung oxydirt. Bei 90° ist sämmtlicher Phosphor gelöst. Bei 100° zeigen sich, während die Flüssigkeit kocht, Blasen mit rothem Dampf erfüllt und die Flüssigkeit färbt sich gelb; bei 108 bis 115° dauert die Blasenbildung fort, während die Flüssigkeit heller wird; bei 120° kommen die Dämpfe von NO^4 reichlicher. Bei 124° erscheinen rothe Dämpfe und Gasblasen seltener; bei 130° treten Dämpfe von NO^5 auf. Bei 135° zeigt die Flüssigkeit nach dem Erkalten Syrupdicke, bei 150° ist sie gefärbt wie Syr. Althaeae; bei 160° hören die Dämpfe von NO^5 beinahe auf und die Flüssigkeit wird hell wie Syr. Sacchari, bei 190° gar keine Dämpfe mehr, bei 220° ist die Flüssigkeit ölarzig, kocht nicht mehr und bleibt bis zu 285° ohne Veränderung. Nach dem Erkalten wurde die Säure mit Wasser verdünnt, die Porcellanschale war angegriffen und Kieselerde schied sich auf der Flüssigkeit ab. Das Filtrat giebt die Reaction auf phosphorige Säure.

Die phosphorige Säure zeigt dem zu Folge eine grosse Stabilität; über 200° erhitzt, greift die Phosphorsäure das Berliner Porcellan an. Weder die Abscheidung des Arsens noch die Bildung von Phosphorwasserstoff konnte beobachtet werden. Die Reaction der phosphorigen Säure auf die Salpetersäure findet zwischen 100° und 120° statt.

Der nächste Versuch wurde in einer tubulirten Retorte mit Vorlage gemacht und bei gleichen Temperaturbeobachtungen ebenfalls ein phosphorige Säure haltiges Product erhalten.

Das Gesamtproduct dieser 3 Versuche wurde gemischt, eingedampft, bis der Kochpunkt 110° zeigte, sodann mit 2—3 Unzen offic. Salpetersäure versetzt und so lange erhitzt, bis der Kochpunkt auf $175—180^{\circ}$ gestiegen war. Die erkaltete mit Wasser verdünnte Säure gab die Reaction auf phosphorige Säure nicht mehr. — Ich ersuche desshalb Jeden meiner Collegen, seine Phosphorsäure auf diese Weise zu prüfen und wie angegeben von der phosphorigen Säure, welche selbst in verdünntem Zustande ein sehr heftiges Gift ist, zu befreien.

Da die Vorschrift der Pharm. German. und Boruss. VII. nach dem bisher Gesagten eine von PO^3 absolut freie Phosphorsäure nicht liefern, so ist der Ausspruch von Hager gerechtfertigt. Ich will indessen versuchen mit geringer Abänderung eine Vorschrift zu geben, welche den gestrengen Kritiker zufriedenstellen dürfte. Hager, Hirsch und Schacht haben in ihren Recensionen der Pharm. German. die Menge der Salpetersäure als zu gering angegeben, $13\frac{1}{4}$ bis $13\frac{1}{2}$ Theile Säure auf 1 Th. Phosphor wurde vorgeschlagen. Ich schlage das Verhältniss 1 : 14 vor. Schacht und Hirsch sind für die Behandlung im Wasserbad, Hager dagegen für das Sandbad, indem zuerst die Mischung auf $60—70^{\circ}$ erwärmt wird, bis 5 Th. übergegangen sind, welche wieder zurück gegossen werden, dann auf $80—90^{\circ}$ unter abermaligem Zurückgiessen des Destillates, worauf die Temperatur auf 100° gebracht wird.

Die Regulirung der Temperatur des Sandbades, wie sie hier vorgeschrieben wird, halte ich für schwierig, wenn nicht für unausführbar. Das lässt sich über einer Lampe viel sicherer machen, wenn der untere Theil der tubulirten Retorte in einem doppelten, gut anliegenden Netz von Eisendraht mit mässig engen Maschen steht; sobald die Reaction zu heftig wird, entfernt man die Lampe; — nach der Lösung des Phosphors kann immerhin das Sandbad angewendet und wie oben bis auf $160—170^{\circ}$ erhitzt werden. Die Säure zeigt dann weder eine Reaction auf NO^5 noch auf PO^3 und wird nach der Verdünnung mit Wasser zunächst mit Schwe-

felwasserstoff behandelt, dann filtrirt und auf das vorgeschriebene specifische Gewicht gebracht. Es lässt sich die Phosphorsäure auch in einer Porcellanschale fertig machen, nachdem in einer Retorte bis zu Lösung des Phosphors erhitzt war, wenn man in der ersteren die Temperatur nicht über 180° treibt, bei welcher die Säure keine Einwirkung auf ächtes Porcellan zeigt.

Zusammenfassung:

1) Das Verhältniss von Phosphor zu Salpetersäure 1 : 12 ist zu knapp, da ersterer sich nur langsam oxydirt und die Menge der phosphorigen Säure wesentlich dadurch vermehrt wird.

2) Sobald die vollständige Lösung einige Zeit im Kochen erhalten wird, beginnt die Reaction der phosphorigen Säure auf die freie Salpetersäure, indem erstere sich oxydirt. In der offenen Porcellanschale erhitzt, findet diese Reaction zwischen 100 u. 120° statt, in der Retorte dagegen zwischen 115 u. 135° ; immer wird jedoch ein Theil beider Säuren zurückgehalten.

3) Die Reduction der arsenigen Säure zu Metall durch die phosphorige Säure sowie die Oxydation der letzteren durch Zerlegung von Wasser in selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure finden in einer weit höhern Temperatur statt; beide sind jedenfalls durch eine gewisse Menge phosphoriger Säure bedingt und von gewissen noch nicht näher gekannten Bedingungen abhängig, daher ihr Eintreten mehr ein zufälliges und desshalb seltenes ist.

4) Die Ansicht von Duflos, dass die eine oder die andere der in 3 angeführten Erscheinungen eintreten kann, ist dahin zu modificiren, dass unter gewissen Umständen und hauptsächlich durch die Menge der anwesenden phosphorigen Säure bedingt, beide Reactionen nach einander eintreten können, von denen die letztere jedoch immer in höherer Temperatur sich vollzieht als die erstere.

5) Die Frage, ob, wenn die Reduction der arsenigen Säure durch die phosphorige sich vollführe, die Phosphorsäure frei von Arsen sei, lässt sich bejahend beantworten, da immer noch ein Ueberschuss von phosphoriger Säure vorhanden sein muss.

6) Die Frage, ob durch Zerlegung des Wassers durch die phosphorige Säure, die letztere ganz aus der kochenden Phosphorsäure verschwunden sei, ist entschieden zu verneinen, doch ist durch einen nachträglichen Zusatz von Salpetersäure die noch vorhandene phosphorige Säure in Phosphorsäure überzuführen.

7) Die Angabe von Fresenius (Qualitat. Analyse 11. Aufl. 189), dass phosphorige Säure in Verbindung mit wenig Wasser beim Erhitzen in Phosphorsäure und nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas zerfalle, ist dahin zu berichtigen, dass das sich entwickelnde H^3P in der That selbstentzündliches ist.

8) Die wichtigste Reaction bei der Prüfung der offic. Phosphorsäure bleibt die auf phosphorige Säure, weil nicht allein die letztere ein sehr heftiges Gift selbst im verdünnten Zustande ist, sondern auch mit erstaunlicher Hartnäckigkeit von der kochenden Säure zurückgehalten wird.

9) Die Prüfung der Phosphorsäure auf einen Gehalt an phosphoriger Säure geschieht mittelst Quecksilberchloridlösung, wobei jedoch ein Ueberschuss der letzteren und eine Erwärmung bis auf 80° das Eintreten der Reaction wesentlich begünstigen. Gleiche Volumina der officinellen oder einer ebenso verdünnten Phosphorsäure und einer Sublimatlösung (2 Gran $HgCl$ auf 1 Drachme Wasser) dürften das zweckmässigste Verhältniss sein.

10) Salpetersaures Silberoxyd als Reagens auf phosphorige Säure wurde absichtlich nicht gewählt, weil die Reduction und die Abscheidung des metallischen Silbers langsam eintritt und ein kostbares Reagens nur zu leicht von der Verwendung eines Ueberschusses, welcher hier nothwendig ist, abhält.

11) Das Eindampfen der Phosphorsäurelösung kann in einer Retorte wie in einer ächten Porcellanschale geschehen. In letzterem Falle, d. h. an offener Luft, geht die Verdampfung rascher und bei niederer Temperatur vor sich. So findet die Reaction zwischen der phosphorigen Säure und der Salpetersäure in der offenen Schale zwischen 100 und 120° statt,

während derselbe Process in der Retorte sich zwischen 115 — 125° vollzieht.

12) Bei 270 — 285° wird selbst das Berliner Porcellan von der Phosphorsäure angegriffen, das Glas der böhmischen Retorte nicht.

13) Das Verhältniss des Phosphors zur Salpetersäure sollte auf 1 : 14 gestellt werden, um die Menge der phosphorigen Säure möglichst zu vermindern.

14) Die Oxydation des Phosphors im Wasserbad führt zu langsam zum Ziel, die im Sandbad und unter Einhaltung festgesetzter Temperaturen ist zu precär und fast unausführbar. Eine durch ein enganliegendes doppeltes Drahtgeflecht geschützte Retorte gestattet ohne Gefahr die Anwendung einer gewöhnlichen Spirituslampe, durch deren zeitweise Entfernung die Reaction gemässigt werden kann.

15) Die Oxydation des Phosphors geschieht in einer tubulirten Retorte mit Vorlage, um das Destillat zurückgiessen zu können. Das Erhitzen geschieht so lange bis aller Phosphor gelöst und die Flüssigkeit absolut farblos geworden ist.

16) Das weitere Eindampfen kann in der Retorte oder in einer Porcellanschale bei einer bis 175° gehenden Temperatur geschehen bis das Product das 2½ fache Gewicht des angewandten Phosphors hat. Jedenfalls prüfe man auf phosphorige Säure, ehe man das ganze Quantum Säure mit Wasser verdünnt.

17) Zwischen 160 und 175° kann die Salpetersäure neben der heissen und concentrirten Phosphorsäure nicht bestehen; eine bis zu dieser Temperatur erhitzte Phosphorsäure wird keine Reaction mehr auf Salpetersäure geben.

Marbach, im Juni 1870.