

ARCHIV DER PHARMACIE.

CXXXXIX. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ueber Calcaria hypophosphorosa;

von

C. Frederking in Riga.

Dieses Präparat, welches seit Kurzem Eingang in der Medicin fand, habe ich im vergangenen Sommer mehrere Male auf dieselbe Weise dargestellt, wie ich früher verfuhr, um Phosphorwasserstoff zu erzeugen, bekam aber immer aus einer Unze Phosphor nur 3 bis 5 Drachmen.

Neese in Kiew giebt im Archiv der Pharmacie, Bd. 95. Heft 3. an, 50 bis 101 Proc. erhalten zu haben. Derselbe stellt das genannte Salz in einer mit einem Gasleitungsrohr versehenen Retorte dar. Ich habe später die Arbeit stets in einer offenen Porcellanschale ausgeführt, aber nie mehr als 72 $\frac{0}{10}$ erhalten. Sollten die 101 Proc. nicht ein Druck- oder Schreibfehler sein, oder das Salz noch kohlen sauren Kalk enthalten haben, da Neese nicht an giebt, dass er in die filtrirte Flüssigkeit Kohlensäure geleitet, um den gelösten Kalk abzuschneiden? Ich erhielt:

- 1) Aus 1 Unze Phosphor (in einem Retörtchen mit Kalk gekocht) 3 Drachmen = 38 Th. von 100 Th. Phosphor.
- 2) Aus 1 Unze Phosphor (in einer offenen Schale) $\frac{1}{2}$ Unze = 50 Th. von 100 Th. Phosphor.

- 3) Aus 4 Unzen Phosphor (in einer offenen Schale) 2 Unzen 6 Drachmen = 69 Th. von 100 Th. Phosphor.
- 4) Aus 8 Unzen do. do. 5 Unzen 6 Drachmen = 72 Th. von 100 Th. Phosphor.
- 5) Aus $14\frac{1}{2}$ Unzen do. do. $10\frac{1}{2}$ Unzen = $72\frac{1}{2}$ Th. von 100 Th. Phosphor.

Die Darstellungsmethode war nun folgende: $14\frac{1}{2}$ Unzen Phosphor wurden in einer 10 Quart Wasser haltenden Porcellanschale mit 10 Pfund Wasser im Sandbade bis zum Schmelzen des Phosphors erhitzt und nach und nach 20 Unzen Kalk in Stücken eingetragen und unter öfterem Umrühren 14 Stunden erhitzt. Am nächsten Morgen wurde die Flüssigkeit durch Leinwand colirt, der noch stark nach Phosphor riechende gelbe Rückstand wiederum mit 2 Unzen neu zugegebenen Kalks und acht Pfund Wasser 12 Stunden oder so lange erhitzt, bis sich kein H^3P mehr entwickelte. Durch Coliren trennte ich nun den flüssigen Theil abermals vom ungelösten Rückstande und wusch letzteren so lange mit heissem Wasser, bis salpetersaures Silberoxyd, mit etwas Salpetersäure angesäuert, keine unterphosphorige Säure durch Reduction von Silber in der Waschflüssigkeit mehr anzeigte.

Jetzt wurde in die durch Papier filtrirten Flüssigkeiten Kohlensäure geleitet und dann $\frac{1}{2}$ Stunde im Kochen erhalten, um den doppelt-kohlensauren Kalk in einfach-kohlensauren zu verwandeln, wobei nahe $1\frac{1}{2}$ Unzen dieses letzteren nach dem Filtriren auf dem Filter blieb, also mehr Kalk, als in reinem Wasser gelöst worden wäre.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun im Dampfbade zur Krystallisation verdampft und so $10\frac{1}{2}$ Unzen trockner unterphosphorigsaurer Kalk erhalten.

Dr. Marquardt's in Bonn Erfahrung zufolge, nach welcher eine Quantität des Natronsalzes, welches im Sandbade zur Trockne gebracht wurde, explodirte, macht es zur Pflicht, diese Salze nie anders als im Dampfbade zu verdampfen.

In den Lehrbüchern der Chemie wird angegeben, dass der Phosphor, mit Kalk gekocht, unterphosphorigsauren Kalk und Phosphorwasserstoff nach folgender Gleichung gäbe: $7P + 5CaO + 15HO = 5(CaO, PO + 2HO) + H^2P + H^3P$. H^3P wird durch H^2P selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

In diesem Falle hätten aus 14,5 Phosphor $217 : (5 \times 85) = 14,5 : x = 28,4$ unterphosphorigsaurer Kalk entstehen müssen. 10,5 Unzen des erhaltenen Salzes entsprachen 3,83 Phosphor und das Phosphorwasserstoffgas entspricht 4,143 Phosphor; wo sind nun die fehlenden 6,527 Phosphor geblieben? Bei der Untersuchung des Rückstandes fand ich hierüber Aufklärung.

Es waren im Ganzen 68 Unzen feuchter, etwas gelbroth gefärbter Rückstand auf dem Collatorio geblieben, der getrocknet völlig weiss geworden war und $27\frac{1}{8}$ Unzen wog.

Nachdem ich mich durch deutliche Reactionen überzeugt hatte, dass in diesem Rückstande phosphorsaurer Kalk mit freiem Kalk enthalten war, wurden:

a) 15 Grm. dieses Rückstandes in hinreichender Menge Salpetersäure gelöst und mit essigsauerm Bleioxyd gefällt; der Niederschlag wog, bei 100^0 getrocknet, 21,65 Grm. = phosphorsaures Bleioxyd.

b) Durch Erhitzen von 1,1 Grm. dieses phosphorsauren Bleioxyds gingen 0,5 Wasser verloren; es enthielten also die 21,65 Grm. 0,984 Wasser.

c) 5 Grm. des bei a) erhaltenen phosphorsauren Bleioxyds wurden mit 4 Grm. Schwefelsäurehydrat und 15 Grm. Wasser digerirt, verdünnt, filtrirt und ausgewaschen; sie hinterliessen 4,96 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, also 21,65 Grm. phosphors. Bleioxyd = 21,477 Grm. schwefelsauerm Bleioxyd entsprechend = 15,49 Bleioxyd. Demnach enthielten 21,65 phosphorsaures Bleioxyd:

Wasser	0,984
Bleioxyd	15,490
Phosphorsäure	5,176
Das Fehlende . . .	21,650.

In $27\frac{1}{8}$ Unzen des Niederschlages waren also 9,36 Unzen Phosphorsäure mit Kalk verbunden, welche 4,087 Phosphor entsprachen.

Wir sehen nun, dass von den 14,5 Unzen Phosphor verwendet wurden zur Erzeugung von

Unterphosphorigsaurem Kalk 10,5 Unzen,
entsprechend 3,830 Phosphor

Phosphorsäure 9,36 Unzen, im phosphor-
sauren Kalk enthalten, entsprechend 4,087 „

Es sind also im

Phosphorwasserstoff entwichen..... 6,583 „

14,500 Phosphor

Betrachten wir den Vorgang so, dass Phosphor und Kalk nach folgender Gleichung (*siehe Handwörterbuch der Chemie, 1. Aufl. 6. Bd. S. 289*): $7P + 14CaO = 5Ca^2P + 2(2\frac{CaO}{HO}, PO^5)$ sich verbunden haben, so müssten: $7 \times 31 = 217 : (2 \times 71 = 142) = 14,5 : x = 9,49$ Phosphorsäure entstanden sein, wir haben oben 9,36 gefunden.

Das Phosphorcalcium giebt nun nach Thénard (*Handwörterbuch der Chemie, S. 474*) folgende Zersetzung mit Wasser: $5(Ca^2P) + 10HO = 10CaO + 5H^2P$ (flüssiger Phosphorwasserstoff).

Dieses letztere zerfällt nun in:

a) 3 At. Phosphorwasserstoffgas (H^3P) von $14\frac{1}{2}$ Unzen 6,81 Unzen = 6,21 Unzen Phosphor repräsentirend. Uns fehlte oben 6,583 Phosphor, den wir für den Phosphorwasserstoff rechneten.

b) 1 At. festen Phosphorwasserstoff HP^2 , der sich mit $2CaO + 6HO$ in $2(CaO, PO, 2HO) + 3H$ zersetzt.

Es mussten demnach aus 7 At. P, 2 At. CaO , PO , $2HO$, oder aus 14,5 Unzen Phosphor = 11,36 Unzen Salz entstehen, welche 4,143 Unzen Phosphor enthalten.

Dieser theoretischen Betrachtung zufolge also müssten 14,5 Unzen Phosphor geben:

Phosphorsäure . . .	9,49 Unzen	4,143 P. enth.,	9,36 erh.,	4,087 P. entspr.
Unterphosphorig- sauren Kalk . . .	11,36	"	4,143 P. "	10,50 " , 3,830 P. "
Phosphorwasser- stoff berechnet	6,81	"	$\frac{6,214 \text{ P.}}{14,500}$	$\frac{6,214 \text{ P.}}{0,369 \text{ P. fehlen}}$
				<u>14,500.</u>

Um eine Bestätigung obiger Resultate zu haben, führte ich dieselbe Arbeit mit Barythydrat und Phosphor, so wie mit Aetzkali und Phosphor folgendermaassen aus.

16 Grm. Barythydrat und 1,5 Grm. Phosphor in einem offenen Kochgläschen bis zum Aufhören der Entwicklung von H_3P gekocht, gaben nach der beim Kalk gegebenen Theorie berechnet:

- 1) Unterphosphorigsauren Baryt $\text{BaO}, \text{PO}, 3 \text{ Aq} = 1,91 \text{ Grm.}$
mussten sein 1,97 Gr. entsprechend 0,4286 P.
 - 2) Phosphorsäure*) 1,1 Gr. mussten sein 0,9816 Gr. entsprechend 0,4286 "
 - 3) Phosphorwasserstoff 0,6428 "
- 1,5.

Wir sehen, dass auch hier Theorie und Praxis stimmen.

1 Th. Phosphor mit 3 Th. Aetzkali und Spiritus gekocht, gab keinen entzündlichen Phosphorwasserstoff, bis aller Spiritus verdampft war, dann erst, als die Masse mit Wasser übergossen und erhitzt wurde, begann die Entwicklung des entzündlichen Phosphorwasserstoffgases. Die Auflösung enthielt:

- 1) neben unterphosphorigsaurem Kali, durch angesäuerte salpetersaure Silberlösung nachweisbar;
- 2) Phosphorsäure, durch Fällern mit schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia erkennbar.

Durch Versehen wurde ein Theil der Lösung verschüttet, weshalb beide nicht quantitativ bestimmt wurden.

*) Es wurden erhalten 4,96 phosphorsauren Baryt, diese gaben durch Digestion mit Schwefelsäure 5,9 schwefelsauren Baryt, enthaltend 3,86 Baryt, $4,96 - 3,86 = 1,1$ Phosphorsäure, also etwas zu viel.

Phosphor mit Ammoniak.

3 Grm. Phosphor wurden mit 12 Grm. Dzondischem Ammoniakspiritus übergossen und hierzu $1\frac{1}{2}$ Stunden Ammoniak gasförmig eingeleitet; nachdem das Gläschen erkaltet, wurde der nicht gelöste Phosphor gewogen, wodurch sich erwies, dass 0,1 Phosphor gelöst war. Da das Gläschen, in welches der Ammoniak auf Phosphor geleitet wurde, mit einem Gasleitungsrohr versehen war, welches in Wasser tauchte, so konnte durch den Geruch, aber nicht durch die Flamme Phosphorwasserstoff wahrgenommen werden.

Die über dem Phosphor stehende Lösung hinterliess

1) beim Verdampfen nur eine geringe Menge Salz mit einer Spur von in schwarzen Puncten ausgeschiedenem Phosphor;

2) mit saurem salpetersaurem Silberoxyd entstand ein schwarzbrauner Niederschlag, wie die unterphosphorigsauren Metalloxyde ihn hervorbringen;

3) mit schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia entstand nach kurzer Zeit und besonders beim Erhitzen ein weisser Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Wir sehen hieraus, dass auch in Aetzkali und in Aetzammoniak der Phosphor neben unterphosphorigsaurem Salze phosphorsaures Salz bildet.



Ueber Darstellung von Chlorwasser;

von
Demselben.

Zur Darstellung dieses entwickele ich das Chlor auf die von Mohr im Commentar angegebene Weise, und leite dasselbe durch das Rohr *a* auf das Wasser in der Flasche *b*, in welcher ein gleichschenkeliges Rohr *c* durch den Kork so angebracht ist, dass der eine Schenkel bis auf den Boden der Flasche reicht, der andere in das vor-