Bei der Aufeinanderwirkung der genannten Substanzen wird der Alkohol partiell zersetzt. Es treten 2 At. seines Carbons mit 6 At. Jod und 1 At. Wasserstoff zusammen, oder in 100 Gewichtstheilen ausgedrückt, 98,31 Jod, 0,13 Hydrogen und 1,55 Carbon, und bilden das verlangte Präparat, während Jodkalium gelöst bleibt.

Eigenschaften. Perlmutterähnlich glänzende, gelbe Krystallblättchen von gewürzhaftem, dem Safran ähnlichem Geruch, süsslichem Geschmack, löslich in Weingeist, unlöslich in Wasser, bei 100° C. sublimirbar, bei 120° C. in Kohle, Jod und Wasserstoff zerfallend.

f. Einfach kohlensaures Wasser.

Aqua carbonica simplex.

Darstellung. Man entbindet aus gröblich gepulvertem Marmor durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure kohlensaures Gas, leitet dasselbe, um es von der etwa mechanisch mit übergeführten Salz- oder Schwefelsäure zu reinigen, in ein Glas, das eine gesättigte Lösung von doppelt kohlensaurem Natron enthält und aus diesem in mit reinem Wasser gefüllte und mit Eis umgebene Flaschen, bis nichts mehr davon absorbirt wird, worauf man dieselben verkorkt und verbunden an einem kühlen Orte aufbewahrt. Um die Absorption des Gases zu befördern, wird die Wasserflasche von Zeit zu Zeit mit der flachen Hand bedeckt und umgeschüttelt.

Eigenschaften. Das einfach kohlensaure Wasser enthält etwas mehr als sein gleiches Volum von Kohlensäure, röthet vorübergehend Laksmuspapier und besitzt einen schwach säuerlichen, erfrischenden Geschmack.

Die Darstellung und die Eigenschaften der gasförmigen Kohlensäure sind B. II. S. 88 angegeben.

C. Phosphorhaltige Präparate.

1) Phosphor.

Phosphorus.

P = 31,4.

Die Darstellung des Phosphors und seine wesentlichsten Eigenschaften sind bereits Bd. II. S. 89 angeführt worden. Besonders farblos und beinahe durchsichtig bekömmt man den Phosphor, wenn er in einer gesättigten, mit etwas Schwefelsäure versetzten Lösung von saurem chromsaurem Kali in einem Glase geschmolzen und geschüttelt wird. Nach dem Erkalten der Lösung erscheint der Phosphor zwar noch flüssig, beim Berühren mit einem festen Körper erstarrt er jedoch. Die Darstellung des Phosphors wird gewöhnlich in chemischen Fabriken, und nur ausnahmsweise zur Belehrung der Eleven in den pharmaceutischen Laboratorien ausgeführt.

Verunreinigung. Der meiste Phosphor enthält Arsen, das er von der zu seiner Darstellung verwendeten Schwefelsäure empfangen hat. Eine Verfälschung mit Schwefel kann nicht stattfinden, weil dessen

Gegenwart einen zu bedeutenden Einfluss auf seine Consistenz, die dadurch locker und bröcklich erscheint, haben würde. Man oxydirt den Phosphor durch Erhitzen mit Salpetersäure zu Phosphorsäure, verdünnt die Lösung mit Wasser und leitet sodann gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in dieselbe. Stellt sich hiebei ein gelber Niederschlag ein, so kann man auf Arsen schliessen und sich von dessen Gegenwart durchs Glühen des Niederschlags mit Kali-Natronkohle in einer pyrochemischen Glasröhre vergewissern. Siehe B. III. S. 92. Ein weisser in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag in der Lösung beim Zusetzen einer salpetersauren Barytlösung gibt die Gegenwart von Schwefelsäure kund.

2) Gekörnter Phosphor.

Phosphorus granulatus s. pulveratus.

Die Auflösung des Phosphors in Aether, Alkohol und Oelen, sowie seine Vereinigung mit Fett wird bedeutend erleichtert, wenn man denselben im feinzertheiltem Zustande anwendet. Man versezt ihn in diesen Zustand dadurch, dass man ihn in einem Medicinglase mit Wasser übergiesst und durchs Eintauchen des Glases in heisses Wasser schmilzt, worauf man das Glas herausnimmt und verschlossen bis zum völligen Erkalten schüttelt. Der Phosphor behält hiebei die ihm durchs Schütteln ertheilte feinkörnige Beschaffenheit.

3) Phosphorhaltiger Aether.

Aether phosphoratus.

Darstellung. Man bringt in einem verschlossenen Glase gekörnten, zwischen Fliesspapier gut abgetrockneten Phosphor mit wasserfreiem Aether zusammen, schüttelt das Gemeng von Zeit zu Zeit um, giesst nach einigen Tagen die Lösung vom ungelöstem Phosphor ab und hebt sie an einem dunkeln Orte in wohlverschlossenen Gefässen auf. Auf eine Unze Aether wendet man 5 bis 6 Gran Phosphor an.

Eigenschaften. Eine wasserhelle Flüssigkeit, an der Luft leuchtend, auf der Hand rasch verdampfend unter Verbreitung leuchtender, nach Phosphor riechender Dämpfe, beim Vermischen mit Wasser sich milchig trübend von abgeschiedenem, feinzertheiltem Phosphor. Der wasserfreie Aether löst $^1/_{80}$ — $^1/_{90}$ Phosphor auf.

4) Phosphorhaltiger Alkohol.

Alkohol phosphoratum.

Darstellung. Die Darstellung dieser Lösung weicht von der des Aether phosphoratus nur dadurch ab, dass man auf eine Unze höchstrectificirten Weingeist nur 2 — 3 Gran Phosphor anwendet, das Gläschen, in welches die Ingredienzien gegeben worden sind, bis zum Schmelzen des Phosphors in heisses Wasser stellt, dasselbe sodann herausnimmt und bis zum Erkalten schüttelt. Nachdem durch ruhiges Hinstellen der ungelöste Phosphor sich abgelagert hat, wird die klare Flüssigkeit abgegossen und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Eigenschaften. Die Lösung ist wasserhell, besitzt den Geruch

des Weingeistes und Phosphors, trübt sich milchig beim Vermischen mit Wasser und enthält in einer Unze gegen zwei Gran Phosphor gelöst.

Anmerkung. Lösungen des Phosphors in fetten und ätherischen Oelen werden in gleicher Weise bereitet.

5) Phosphorsäure.

Acidum phosphoricum.

$PO_5 = 71,4$.

Die Phosphorsäure kömmt am häufigsten in Verbindung mit Kalk in der Natur vor, wie in den Knochen der Thiere, im Apatit und in den Saamen der Gräser etc.; sie findet sich jedoch auch in Verbindung mit Natron und Ammoniak, wie z. B. im Harne. Im freien Zustande wird sie nirgends angetroffen. John entdeckte sie 1769 in den Knochen, Scheele schied sie zuerst daraus ab und Robert Boyle lehrte sie 1690 durchs Verbrennen des Phosphors darstellen.

Darstellung. Man bereitet dieselbe für pharmaceutische Zwecke entweder aus Phosphor durch Oxydation desselben mittelst Salpetersäure, oder man scheidet sie aus den Knochen der Säugethiere mittelst Schwefelsäure ab.

1) Die Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure wird am leichtesten bewerkstelligt, wenn man auf 16 Unzen Salpetersäure von 1,20 sp. G. eine Unze Phosphor anwendet.

Beide Substanzen werden mitsammen entweder in einer Retorte mit einer unlutirten Vorlage versehen, oder in einer Porzellanschaale im Sandbade mässig erhitzt. Der Phosphor schmiltzt, es erheben sich verschiedene gasige Stickstoffoxyde, wie die Bläschen an den geschmolzenen Phosphortropfen in der Retorte und die gelblich weissen Dämpfe wahrnehmen lassen; der Phosphor verschwindet allmälig gänzlich und bleibt zu Phosphorsäure durch den Sauerstoff der Salpetersäure oxydirt, in der Flüssigkeit neben etwas unzersetzter Salpetersäure gelöst. Bei unvorsichtiger Erhitzung entweicht Salpetersäure und auch Phosphor; auch riskirt man partielle Entzündung des Phosphors. Man gibt nun, wenn in einer Retorte gearbeitet worden war, die Flüssigkeit in eine Porzellanschaale, verdampft sie bis zur Syrupconsistenz, um die etwa noch vorhandene Salpetersäure zu entfernen, verdünnt sodann mit der 10—12fachen Menge destillirten Wassers und leitet gewaschenes Schwefelwasserstoffgas hinein. Der meiste Phosphor enthält Arsen, das neben dem Phosphor durch die Salpetersäure zu arseniger Säure oxydirt worden ist, und durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsen abgeschieden werden kann. Die vom Niederschlage gesonderte Flüssigkeit muss noch einigemale mit Schwefelwasserstoffgas behandelt werden, wenn die letzten Antheile der arsenigen Säure abgesondert werden sollen, da nach Wittsteins Erfahrungen dieselbe hartnäkig zurückgehalten wird. Auch Kupfer und Zinn werden, wenn der Phosphor etwa Spuren davon enthalten sollte, auf gleiche Weise entfernt. Zuletzt wird die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, um das noch dabei befindliche Schwefelhydrogengas zu verjagen, sodann durch Ruhe geklärt, filtrirt und so weit abgedampft, bis sie das in der Landespharmacopöe vorgeschriebene specifische Gewicht zeigt.

2) Zur Abscheidung der Phosphorsäure aus den Knochen wendet man auf 60 Unzen weissgebrannte, möglichst feingepulverte Knochen 49 Unzen Vitriolsäure oder 50 Unzen englische Schwefelsäure, zuvor mit 160 Unzen Wasser verdünnt, an. Man digerirt das Gemenge unter fleissigem Umrühren etwa 4—6 Tage lang (bei 40—60° C.) in einem gut glasirten Topfe, oder man kocht es auch wohl, wenn ein bleierner Kessel zu Gebote steht, 10 bis 12 Stunden lang unter Umrühren mit einem Porzellanspatel und unter Ergänzung des verdunstenden Wassers, verdünnt hierauf die breiige Masse mit 100 Unzen Wasser, lässt absetzen, gibt die Flüssigkeit auf einen leinenen Spitzbeutel, rührt den Rückstand abermals mit 100 Unzen Wasser an und bringt ihn selbst auf den Spitzbeutel. Wenn nichts mehr abtropft, wird die Flüssigkeit einstweilen in einer Porzellanschale durchs Verdunsten bis zur Syrupconsistenz gebracht, während man den Rückstand auf dem Spitzbeutel mit Alkohol von 55 bis 60% Weingeistgehalt auswäscht (es sind hiezu etwa 400 Unzen erforderlich), und das Filtrat endlich mit der durchs Verdunsten concentrirten Säure vermischt. Durch ruhiges Hinstellen sondert sich hiebei fast aller Gyps ab, den Weingeist aber gewinnt man wieder durch Destillation der vom Gypse gesonderten Flüssigkeit in einer kupfernen Blase. Gewöhnlich enthält diese Phosphorsäure noch sauren phosphorsauren Kalk und aus der Blase hat sie etwas Kupfer aufgenommen. Von letzterem wird sie durch Schwefelwasserstoffgas befreit, das man hindurchströmen lässt, nachdem sie vorher mit der 4fachen Menge Wassers verdünnt worden war; von ersterem aber durch Aetzammoniakflüssigkeit, die man so lange unter Umrühren zutröpfelt, bis keine Trübung mehr dadurch bewirkt wird.

Nachdem man durch ruhiges Hinstellen und Filtriren die Flüssigkeit endlich vom Niederschlage getrennt und geklärt hat, wird sie in einer Porzellanschale bis zur Syrupconsistenz verdunstet, sodann in einem Platintiegel Anfangs vorsichtig, dann schärfer bis zur vollständigen Verflüchtigung des Ammoniaks weiter erhitzt und die feurig flüssige Masse endlich auf blanke Kupferbleche in dünne Streifen ausgegossen und diese noch warm in trockene Gläser gebracht.

Wenn die Temperatur bei der Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure zu sehr gesteigert wird, so entweicht ein Theil der sich Anfangs bildenden phosphorigen Säure neben Stickstoffoxydgas, salpetriger Säure und Untersalpetersäure. Selbst Phosphor erhebt sich in Dämpfen, wie die gelblich weisse Farbe der Gase kund gibt. Arbeitet man in einer mit einer Vorlage versehenen Retorte, so sammeln sich diese Producte zum Theil in derselben und können in die Retorte zurückgegeben werden; arbeitet man aber in einer Porzellanschale, so gehen sie verloren, während bei langsamer Erhitzung die Oxydation des Phosphors ohne Gefahr und Verlust von Statten geht. Das Abdampfen der Säure bis zur Syrupconsistenz ist darum nothwendig, damit die noch in der Flüssigkeit befindliche phosphosphorige Säure zu Phosphorsäure sich oxydire und die freie Salpetersäure sich verflüchtige. Wendet man das oben angegebene Mischungsverhältniss an, so wird aller Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt, wendet man weniger Salpetersäure an, so enthält die Flüssigheit öfters noch phosphorige Säure, die man aber

durchs Erhitzen der Flüssigkeit unter Hinzufügung von etwas Salpetersäure noch in Phosphorsäure verwandeln kann.

Bei der Behandlung der weissgebrannten Knochen mit gewässerter Schwefelsäure bildet sich schwefelsaurer Kalk, die Phosphorsäure aber wird abgeschieden und bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Neben dieser ist aber auch saurer phosphorsaurer Kalk gelöst. Wenn das vorgeschriebene Verhältniss von Knochen und Schwefelsäure angewendet wird, so enthält die Flüssigkeit keine freie Schwefelsäure, wird jedoch ein grösseres Verhältniss von Schwefelsäure genommen, so bleiben in der Flüssigkeit noch Antheile von dieser Säure zurück. Beim Uebergiessen der gepulverten weissgebrannten Knochen mit Schwefelsäure erfolgt ein Aufbrausen von entweichender Kohlensäure herrührend; auch Blausäure und Flusssäure werden gebildet, denn die gebrannten Knochen enthalten neben basisch phosphorsaurem Kalk etwa 10 p. Ct. kohlensauren Kalk, nebst etwas Fluorcalcium und Cyancalcium, sowie Spuren von Talkerde und Kochsalz.

Beim Verdampfen der colirten Flüssigkeit wird der mit aufgelöste Gyps gröstentheils abgeschieden; beim Auslaugen der Masse auf den Spitzbeutel mit Weingeist aber wird eine neue Aufnahme von Gyps verhindert. Wendet man zur Wiedergewinnung des Weingeistes eine recht blank gescheuerte kupferne Blase an, so wird nur wenig Kupferoxyd aufgenommen und die Flüssigkeit lässt sich leicht durch hineingeleitetes gewaschenes Schwefelwasserstoffgas davon befreien. Ammoniakflüssigkeit wird sodann hinzugetröpfelt, nur den noch dabei befindlichen sauren phosphorsauren als basisch phosphorsauren Kalk zu präcipitiren, nach dessen Absonderung durchs Verdunsten und endliches Schmelzen der eingedickten Phosphorsäure das Ammoniak und etwa noch dabei befindliche Antheile von Schwefelsäure wieder entfernt werden. Das Schmelzen muss in einem Platintiegel vorgenommen werden, da die Phosphorsäure in diesem Zustande irdene, sowie silberne Tiegel angreift; auch muss dieselbe in kleinen Portionen in den Tiegel gebracht werden, da wegen des entweichenden Ammoniaks ein starkes Aufschäumen statt findet*).

3) Die Darstellung der Phosphorsäure durchs Verbrennen von Phosphor unter einer grossen, in eine Porzellanschale gestellten Glasglocke; sowie durch Einlegen von Phosphorstangen in einen Glas- oder Porzellantrichter, den man lose bedeckt auf ein Gefäss mit Wasser in ein Gewölbe stellt, wird wohl nur selten noch ausgeführt. Durch die erste Methode erhält man wasserfreie Phosphorsäure, die jedoch rasch Wasser absorbirt und tropfbarflüssig wird. Durch die zweite Methode bekömmt man langsam eine Säure, die noch phosphorige Säure und Unterphosphorsäure enthält und die deshalb zur vollständigen Oxydation dieser Säuren noch mit Salpetersäure zu erhitzen ist.

Eigenschaften. Nur durchs Verbrennen des Phosphors unter einer Glasglocke kann Phosphorsäure im wasserfreien Zu-

---

*) Beim Glühen im Platintiegel ist das Hineinfallen von Kohlentheilchen sorgfältig zu vermeiden, weil dadurch Phosphorsäure desoxydirt wird und der Phosphor mit dem Platin leicht schmelzbares Phosphorplatin bildet, wodurch der Tiegel durchlöchert wird.

stande erhalten werden. Sie absorbirt jedoch so rasch das Wassergas aus der Atmosphäre, dass die schneeähnliche Gestalt, in welcher sie zuerst auftritt, schon nach wenigen Minuten verschwindet und in eine durchsichtige eisähnliche Masse übergeht und endlich eine farblose, stark sauerschmeckende Flüssigkeit bildet. Die Lösung präcipitirt die Baryt- und Silbersalze weiss, auch fällt sie das Eiweiss und bildet Salze, die 1 At. Basis enthalten, die im Platintiegel geschmolzene Phosphorsäure, ist Phosphorsäurehydrat aus 1 At. Phosphorsäure und 1 At. Wasser bestehend. Sie erscheint als eine durchsichtige, farblose, feste glasähnliche Masse, zieht ebenfalls rasch Feuchtigkeit aus der Luft an und verwandelt sich zunächst in eine dicke Flüssigkeit, in welcher zuweilen eine Menge vier- und sechseitiger Säulen anschiessen, die eine Verbindung von 1 At. Phosphorsäure und 2 At. Wasser darstellen, bis sie endlich durch grössere Aufnahme von Wasser wieder zu einer klaren Flüssigkeit zerfliessen. Diese Flüssigkeit präcipitirt weder Barytsalze noch das Eiweiss; die Silbersalze aber fällt sie gelb, und ihre Salze enthalten 2 At. Basis. Die aus Phosphor durch Salpetersäure bereitete Phosphorsäure bildet Salze mit 3 At. Basis und 1 At. Hydratwasser, präcipitirt weder die Barytsalze noch das Eiweiss, wohl aber die Silbersalze, jedoch gelb. Die Säure ist tropfbarflüssig. Es kann sonach die Phosphorsäure in drei verschiedenen Modificationen auftreten, je nach ihrer Darstellung oder Behandlung und Berzelius hat sie deshalb durch die Bezeichnungen A-Phosphorsäure, B-Phospphorsäure, C-Phosphorsäure von einander unterschieden.

In den Officinen findet man die Phosphorsäure im geschmolzenen Zustande als Acidum phosphoricum siccum s. glaciale, oder in Wasser gelöst, als Acidum phosphoricum concentratum, s. dilutum von verschiedener Concentration. Der Gehalt dieser Flüssigkeiten an wasserfreier Phosphorsäure ist nach verschiedenen Pharmacopöen verschieden und es ist in dieser Beziehung das in der Landespharmacopöe vorgeschriebene specifische Gewicht zu berücksichtigen.

Prüfung auf ihre Reinheit. Die reine Phosphorsäure bildet eine farb- und geruchlose, rein sauerschmekende Flüssigkeit. Beim Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas darf sie keinen Niederschlag geben; ein gelbes Präcipitat zeigt arsenige Säure, ein schwarzes oder anderes gefärbtes Präcipitat Kupfer oder ein anderes Metall an. Ammoniakflüssigkeit darf keinen Niederschlag veranlassen. Der Niederschlag kann Thon- und Kieselerde, auch basisch phosphorsaurer Kalk sein. Wenn sich beim Erhitzen derselben mit Kupferfolie in einer Glasröhre Salpetergas entwickelt, so zeigt dies die Gegenwart von Salpetersäure an, und verursacht eine salpetersaure Barytlösung einen weissen in Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag, Schwefelsäure.