O PHOSPHORO

E SEUS

PRINCIPAES COMPOSTOS

O PHOSPHORO

E SEUS

PRINCIPAES COMPOSTOS

(Estudo de Chimica Pharmaceutica)

POR

José Collaço Alves Sobral

BACHAREL FORMADO EM PHILOSOPHIA
E PHARMACEUTICO DE PRIMEIRA CLASSE
PELA UNIVERSIDADE

COIMBRA
IMPRENSA DA UNIVERSIDADE
1904

A

MEUS PAES

Testemunho de gratidão e amor filial.

DISSERTAÇÃO DE CONCURSO

PARA A

ESCOLA DE PHARMACIA

DE

COIMBRA

INTRODUCÇÃO

Na classificação dos metalloides seguida actualmente pela maior parte dos chimicos, e que é uma modificação da que em 1828 foi proposta por Dumas, o phosphoro constitue, juntamente com o azote, o arsenio e o antimonio, a 3.ª familia (elementos tri-pentavalentes).

Quer pelas suas applicações industriaes quer pelo papel que desempenha em physiologia, tem este elemento, e os compostos a que dá origem, adquirido uma importancia extraordinaria.

O emprego em medicina, não só do phosphoro mas tambem dos phosphatos, especialmente do phosphato tricalcico (ossos calcinados, marfim queimado, etc.), não é novo. Descoberto em 1669 por Brand, o phosphoro foi pouco depois preparado por Kunckel á custa da urina, e a este chimico se attribue a idêa de o applicar ao tratamento das doenças, administrando-o dividido em pilulas, que chamava *pilulas luminosas*.

O phosphoro livre foi preconizado por Trousseau no rachitismo, e já ha muitos annos que se prescrevem os phosphatos de cálcio em doses massiças para auxiliar o crescimento e a formação das creanças (1). Os resultados obtidos eram mediocres, ao contrario do que seria de esperar em virtude da grande quantidade de phosphoro que existe no organismo (2).

A explicação deste insuccesso é dada por Labbé nos seguintes termos: (3)

« *O phosphoro, substancia das mais perigosas de manejar no estado de liberdade, unico que se sabia utilizar, não se prescrevia senão em quantidades irrisorias, não podendo produzir effeito algum de massa realmente util. Os phosphatos calcicos, insoluveis, eliminávam-se pelas fezes na sua maior parte, e pela urina na porção solu-*

---

(1) Bonhomme, numa memoria apresentada em 1793 á *Société de Médecine nationale*, sustentava : 1.° — que o phosphato de cal tomado internamente passava para as vias lymphaticas e contribuia para a ossificação; 2.° — que o uso interno deste phosphato, só ou combinado com o de soda, contribuia poderosamente para restabelecer as proporções naturaes na substancia dos ossos e accelerar a cura do rachitismo. (Chevalier, *Manuel du Pharmacien*, 2.ª edição, 1831).

(2) Avalia-se em cerca de 12 grammas a quantidade total de acido phosphorico contido no systema nervoso, em 130 grammas a dos musculos e em 1:400 grammas a do esqueleto. Só os ossos contêem, em media, 57 % de phosphato tricalcico. (A. Manquat, *Traité Élémentaire de Therapeutique*, 5.ª edição, 1903).

(3) *Les Médications Reconstituantes — La Médication Phosphorée*, par Henri Labbé, Paris, 1904.

bilizada pelos acidos normaes do organismo: ficavam, em summa, quasi sem utilidade».

Numerosas experiencias physiologicas trouxeram o convencimento de que a assimilação dos phosphatos de calcio é muito difficil ou mesmo problematica e de que sómente as suas combinações organicas são assimilaveis. Baseado nisto, propôs A. Robin, em 1894, o emprego therapeutico dos glycero-phosphatos de calcio, de sodio e de potassio, que são saes do acido glycero-phosphorico descoberto por Pelouze em 1846. Não só estes, mas tambem os de magnesio e de ferro são hoje usados com muita frequencia, e começa-se igualmente a empregar os glycero-phosphatos de bases organicas (quinina, cocaína, etc.), mantendo, comtudo, a primazia, na frequencia do emprego, o glycero-phosphato de calcio.

Accentuando-se cada vez mais as tendencias para a formação de uma therapeutica racional, baseada sobre dados fornecidos pela physiologia e pela chimica biologica, não são para admirar os consideraveis progressos que nestes ultimos annos tem feito a medicação phosphorada pela descoberta e pelo estudo systematico de novos compostos phosphorados, que são, ou as proprias fórmas physiologicas sob as quaes o phosphoro evoluciona nos seres vivos, ou os materiaes de construcção destas fórmas, ou os seus productos de desintegração. Estão nestes casos os glycero-phosphatos, as lecithinas, as nucleínas, etc.

Do que resumidamente fica exposto, poder-se-hia talvez concluir que o phosphoro e os seus compostos mineraes, sob o ponto de vista das suas applicações therapeuticas, perderam ou estão destinados a perder, em futuro não muito longinquo, se não toda, pelo menos grande parte da sua importancia, transferindo-se esta para as suas combinações organicas. Uma tal conclusão não seria verdadeira. Por um lado, o estudo dos compostos bio-chimicos do phosphoro, apesar do grande desenvolvimento que tem tido nos ultimos annos, não está completo; ha ainda muito que fazer sobretudo no campo da experimentação therapeutica. Por outro lado, ha os resultados da observação empirica a provarem a favor da utilidade dos compostos mineraes do phosphoro para os quaes a experimentação physiologica não tinha sido favoravel.

Estas ligeiras considerações bastam para justificar o desenvolvimento dado neste modesto trabalho á chimica inorganica do phosphoro.

Apesar de ser sómente um estudo de *Pharmacia chimica*, indicaremos, a proposito de cada substancia, as fórmas pharmaceuticas mais importantes sob que é administrada. Estas indicações serão sempre muito resumidas, excepto no capitulo IV, onde se relatam umas experiencias que fizemos com o phosphato bicalcico.

Antes de entrarmos na materia desta dissertação,

cumpre-nos consignar aqui os nossos sinceros agradecimentos ao ex.mo Director do Laboratorio Chimico pelo valioso auxilio, que nos prestou facultando-nos a realisação, alli, daquellas experiencias, e ao ex.mo Chefe dos trabalhos praticos do mesmo Laboratorio pela boa vontade com que nellas nos auxiliou com os seus proveitosos conselhos.

CAPITULO I

O PHOSPHORO ELEMENTAR

$P. = 31 \quad P_4 = 124$

Estados allotropicos. — O phosphoro existe sob duas modificações allotropicas bem definidas: *phosphoro ordinario* e *phosphoro vermelho*.

Têem-se mencionado tambem como verdadeiras modificações allotropicas as seguintes variedades: *phosphoro branco, phosphoro negro* e *phosphoro metallico*. Mas o — phosphoro branco, que sob a fórma duma pellicula branca e opaca se produz á superficie do phosphoro ordinario mergulhado na agua, não é uma verdadeira modificação allotropica, mas uma simples fórma de passagem do estado vitreo para o crystallino; — o phosphoro negro, obtido quando se resfria bruscamente o phosphoro ordinario aquecido a 70°, parece dever a sua côr a impurezas que contém, taes como: phosphetos metallicos, cobre, chumbo, antimonio, arsenio (Ritter), mercurio (Blondlot), phosphoro vermelho (P. Thenard); — e o phosphoro metallico, obtido por Hittorf aquecendo ao rubro o phosphoro ordinario misturado com chumbo num tubo de vidro privado de ar e tratando a massa, depois de fria, pelo acido azotico, não é senão o phosphoro vermelho crystallizado.

Phosphoro ordinario

(Syn. — Phosphoro amarello. Phosphoro soluvel. Phosphoro branco.)

Historia. — Parece que este elemento tinha sido obtido por Alchid Bechir, medico arabe que viveu nos seculos X e XI, o qual deu o nome de *carbunculus* ou de *bona luna* ao producto da destillação da urina com argilla, cal e materias organicas ou carvão. Attribue-se, porém, a descoberta do phosphoro a Brand, alchimista de Hamburgo, que em 1669 o extrahiu da urina por um processo que não divulgou. Pouco depois Kunckel na Alemanha, e Boyle na Inglaterra, obtiveram-no cada um separadamente, destillando com areia o residuo secco da urina putrefacta. Mais tarde, em 1769, Gahn encontrou-o nos ossos, donde o extrahiu sob a fórma de acido phosphorico, e, em 1771, Scheele indicou o processo de o preparar extrahindo-o dos ossos, processo que, com ligeiras modificações, ainda hoje é empregado.

O nome de *phosphoro* deriva da propriedade que este elemento possue de se tornar luminoso na obscuridade (de φῶς *luz* e φέρω *eu levo*) e foi-lhe dado por Kunckel.

Estado natural. — Em virtude da sua extrema oxydabilidade, o phosphoro não existe livre em a natureza, mas sim em combinação, principalmente sob a fórma de *phosphatos*.

O phosphato natural mais abundante é o de calcio (Apatite: $3Ca_3(PO_4)_2 + Ca(Cl,F)_2$, crystallizada; Phosphorite: $Ca_3(PO_4)_2$, amorpha). Existem tambem vastos depositos de

phosphato de aluminio (Wavellite: $2Al_2(PO_4)_2 . Al_2(OH)_6 + 9H_2O$) e encontram-se nativos os phosphatos de magnesio, ferro, cobre, chumbo e outros.

Pela acção dos agentes atmosphericos, os mineraes phosphorados desaggregam-se, passando os phosphatos a fazer parte do solo aravel, donde são extrahidos pelas plantas que por sua vez os transmittem aos animaes. Nestes existe o phosphoro no estado de combinação, e encontra-se principalmente nos ossos (phosphato tricalcico), no sangue, no leite, nos musculos, no cerebro, nos nervos, na urina, etc., (phosphatos de calcio, magnesio, sodio e potassio, lecithinas, nucleinas e acidos nucleicos, etc.).

A parte do phosphoro não utilizada ou desassimilada volta para a terra nos excrementos e na urina.

Os *coprolithos*, excrementos fosseis, contêem phosphatos, que existem igualmente no *guano* (1).

Resenha historica dos processos de preparação. — I. *Processos primitivos.* — Até 1769, que foi quando Gahn descobriu que o phosphoro existia em grande quantidade nos ossos, a materia prima que servia para a extracção deste elemento era a urina (2).

---

(1) O *guano* é um adubo natural que se encontra principalmente nalgumas ilhotas da costa peruviana, na vizinhança do equador. É constituido pelos productos da decomposição, mais ou menos avançada, que a acção do calor e do ar vem effectuando durante seculos, dos depositos formados por excrementos de aves, ovos, pennas, cadaveres inteiros, etc.

O valor do guano, como adubo, depende da dóse elevada de acido phosphorico (phosphatos) e de saes de ammonio e de potassio que contém.

(2) Os ossos dos mammiferos são constituidos por uma parte

Mesmo depois da modificação feita por Giobert ao primitivo processo (destillação com areia do residuo secco da urina putrefacta), modificação esta que permittia extrahir todo o phosphoro contido na urina, as quantidades obtidas eram insignificantes, em virtude da pequena quantidade de phosphatos que existem naquelle liquido, e o phosphoro pouco mais era do que um simples objecto de curiosidade.

A descoberta de Gahn, logo aproveitada por Scheele que nella baseou o seu novo processo de preparação do phosphoro, foi de capital importancia, como origem duma industria que em breve tomou grande desenvolvimento e é hoje uma das mais productivas e rendosas.

O processo inventado por Scheele em 1771, e publicado em 1775 na GAZETTE SANITAIRE DE BOUILLON, consistia em dissolver as cinzas dos ossos em acido azotico fraco, precipitar a cal pelo acido sulfurico, evaporar a solução

---

organica (osseina e alguma gordura) e por outra mineral (cinzas), pouco mais ou menos na proporção de 30 a 40 % da primeira e 70 a 60 % da segunda.

A osseina é mais abundante no tecido esponjoso do que no compacto, e mais nos ossos frescos do que nos seccos. Com as cinzas dá-se o inverso; a composição média destas é a seguinte: — 85 % de phosphato tricalcico, 10 % de carbonato de calcio, 4 % de fluoreto de calcio e 1 % de phosphato de magnesio.

A composição da urina normal humana (de densidade média 1,02) é a seguinte: — 95,6 % de agua, 2,8 a 3 % de materias organicas e 1,6 a 1,7 % de saes mineraes.

Os phosphatos existem na urina na percentagem de 0,219 %, assim distribuidos: — 0,031 % de phosphato calcico, 0,045 % de phosphato de magnesio, e 0,143 % de phosphatos alcalinos. (*Leçons de Chimie Biologique*, par Armand Gautier).

depois de filtrada até á consistencia xaroposa, misturar o liquido com carvão pulverizado, seccar a mistura e calciná-la numa retorta de grés.

II. *Processo classico.* — Nicolas e Pelletier simplificaram este processo tratando directamente as cinzas dos ossos pelo acido sulfurico diluido, e mais tarde Fourcroy e Vauquelin aperfeiçoaram-no depois de terem mostrado: 1.º — que nenhum acido, nem mesmo o acido sulfurico, podia tirar toda a cal ao acido phosphorico; 2.º — que o liquido acido, obtido após a separação do sulfato de calcio, era ainda um phosphato de calcio, mas com excesso de acido phosphorico; 3.º — que este excesso de acido é que era reduzido pelo carvão.

O processo Nicolas-Pelletier tornou-se classico e até ha poucos annos era o unico empregado. Como será descripto adiante, ainda que resumidamente, limitamo-nos agora a indicar as reacções chimicas em que se baseia.

Existem, como veremos, três phosphatos de calcio muito importantes, os quaes são: o *phosphato tricalcico*, $Ca_3(PO_4)_2$, que é o phosphato natural; o *phosphato dicalcico*, $CaHPO_4$; e o *phosphato monocalcico*, $CaH_4(PO_4)_2$. Aos dois ultimos correspondem, respectivamente, os anhydrosaes: *pyrophosphato de calcio* $Ca_2P_2O_7$ e *metaphosphato de calcio* $Ca(PO_3)_2$.

O sal tricalcico, irreductivel pelo carvão, é insoluvel na agua, mas transforma-se, pela acção dos acidos, em sal monocalcico, soluvel.

O phosphato monocalcico ainda se converte, por perda de agua, em metaphoshato e só depois é que este sal, reduzido pelo carvão, deixa libertar o phosphoro. Ora como o phosphato das cinzas dos ossos é o tricalcico, é necessario transformá-lo primeiro em phosphato monocalcico, o que

se faz tratando as cinzas por uma quantidade conveniente de acido sulfurico:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2,$$

e em seguida converter este phosphato monocalcico em metaphosphato calcinando-o:

$$CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O.$$

Este metaphosphato, misturado intimamente com carvão e calcinado fortemente, fornece phosphoro livre, ficando em residuo o pyrophosphato de calcio:

$$4Ca(PO_3)_2 + 10C = 2Ca_2P_2O_7 + 10CO + P_4.$$

Nesta transformação só é posta em liberdade metade do phosphoro contido no metaphosphato (1).

---

(1) Damos esta explicação do processo porque é a classica e seguida por muitos auctores, taes como: Gautier et Charpy (*Leçons de Chimie*, 3.ª edição, 1900); Armand Gautier (*Chimie Minerale*, 2.ª edição, 1895); Sr. Dr. Sousa Gomes (*Chimica Mineral*, em publicação); Istrati (*Cours Élémentaire de Chimie*, 1895); *Diccionario* de Wurtz, etc., sem comtudo ignorarmos que outros ha como: Will et Hanriot (*Traité de Chimie*, tomo I, 1888); L. Maquenne (*Cours de Chimie*, 1897), Engel (*Chimie Médicale et Biologique*, 4.ª edição 1892), etc., que divergem na reacção final e que escrevem do seguinte modo:

$$3Ca(PO_3)_2 + 10C = Ca_3(PO_4)_2 + 10CO + P_4.$$

Neste caso o carvão reduz parcialmente o metaphosphato de calcio, pondo em liberdade dois terços do phosphoro, e formando-se phosphato tricalcico.

Não me parece absurdo concluir que os dois processos de de-

Os inconvenientes deste processo são: a perda da osseina, que poderia utilizar-se transformando-a em gelatina, e a de metade do phosphoro do phosphato primitivo. De facto, essa metade encontra-se no pyrophosphato residual, o qual não póde servir numa operação ulterior, porque, tendo sido submettido a uma temperatura muito elevada, é depois difficilmente atacado pelos acidos.

III. *Modificações tentadas do processo classico.*—Na ideia de remover o ultimo inconveniente e obter portanto todo o phosphoro contido nas cinzas, surgiram os processos de Woehler e de Cary-Montrand.

O primeiro consistia em aquecer ao rubro uma mistura de ossos calcinados, carvão e silica (areia). A silica põe em liberdade o anhydrido phosphorico que é em seguida reduzido pelo carvão:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5$$
$$2P_2O_5 + 10C = 10CO + P_4.$$

O segundo consistia em fazer reagir o acido chlorhydrico gazoso, a temperatura elevada, sobre uma mistura de phosphato tricalcico (cinzas dos ossos) e de carvão:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 16C + 12HCl = 6CaCl_2 + 6H_2 + 16CO + P_4.$$

Estes dois processos, aliás excellentes em theoria, não

---

composição do metaphosphato se possam dar conjuntamente, tanto mais que no diccionario de Wurtz se diz, a proposito do processo de Fleck, que o residuo das retortas que serviram para a preparação do phosphoro, é uma mistura de carvão e phosphato tricalcico, ou pyrophosphato de calcio.

têem podido ser utilizados na pratica, não só pela elevada temperatura que exigem, mas tambem por não se conhecerem vasos sufficientemente refractarios para resistirem á acção destruidora das materias que são destinados a conter.

Com o fim de aproveitar a osseina propôs Fleck o seguinte processo.

Os ossos frescos e desengordurados são tratados pelo acido chlorhydrico fraco, que dissolve a parte mineral e deixa intacta a materia organica, a qual conserva a fórma dos ossos:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = 2CaCl_2 + CaH_4(PO_4)_2.$$

Para separar o phosphato monocalcico do chloreto de calcio, evapora-se a solução até marcar 30° Beaumé: o phosphato crystalliza pelo arrefecimento; os crystaes, depois de enxutos, misturam-se com carvão e termina-se a operação como no processo classico.

Este methodo apresenta tão grandes difficuldades praticas que não se tornou industrial.

Além deste, outros processos foram propostos com o fim de extrahir dos ossos toda a osseina, tornando assim o fabrico do phosphoro mais rendoso pela preparação concomitante da gelatina; mas nenhum delles deu os resultados praticos que se desejavam: — uns, por deficiencias proprias ao methodo usado, como no processo proposto em 1864 por Gerland, em que o acido sulfuroso, empregado para isolar a osseina, além de ser muito oxydavel, tinha o grande defeito de ser um fraco dissolvente do phosphato de calcio; outros, como o de Fleck, por não ser compen-

sado por um augmento de lucros o accrescimo de trabalho e de despêsa.

Além disto ha a notar que a preparação da gelatina só é possivel com os ossos frescos e bem conservados.

Nalgumas officinas, quando dispunham de ossos neste estado, só os calcinavam depois de transformar parte da osseina em gelatina, submettendo os ossos desengordurados á digestão com agua, ou com o seu vapor, em autoclaves sob pressão.

IV. *Processos actuaes.* — Os problemas do aproveitamento da osseína, e da extracção total do phosphoro contido nos ossos, apesar das numerosas tentativas feitas para os resolver, ficaram sem solução pratica durante muitos annos, e o classico processo de Nicolas-Pelletier continuou a ser, salvo ligeiras modificações, o unico seguido pela industria.

A questão só ha annos é que foi resolvida satisfactoriamente pela fabrica Coignet & C.ª, de Lyon, a mais antiga e importante de França.

O processo Coignet, que satisfaz ao duplo fim de isolar a osseína e extrahir dos ossos quasi todo o phosphoro que elles contêem, é actualmente usado na maioria das fabricas: o processo classico está posto de parte.

O isolamento da osseína é feito, como no processo de Fleck, pelo acido chlorhydrico; o maior rendimento em phosphoro é obtido reduzindo pelo carvão, não o phosphato monocalcico, como até então se fazia, mas sim o acido phosphorico, obtido á custa do phosphato dos ossos.

Actualmente o phosphoro está sendo preparado em Inglaterra por um processo que na essencia é o de Woehler, mas no qual se empregam, em vez dos ossos, os phosphatos naturaes de calcio e de aluminio.

Estes phosphatos, depois de misturados com carvão (coke) e areia siliciosa, são submettidos, em fornos electricos, a uma temperatura elevadissima.

O phosphoro destilla e os silicatos de calcio e de aluminio, em fusão e mais ou menos carregados de escorias, podem ser retirados pela parte inferior do forno para carregar este com novos materiaes. Deste modo o processo é quasi continuo e chega a dar cerca de 86 % do phosphoro existente nos phosphatos empregados.

Já indicámos, a proposito do processo de Woehler, as reacções pelas quaes se extrahe o phosphoro do phosphato de calcio; as reacções com o phosphato de aluminio são analogas, pelo que é inutil insistir na sua explicação.

Devido a impurezas dos phosphatos naturaes, encontra-se nas escorias, ao lado do silicato de aluminio e ferro, uma especie de mistura de siliceto e phospheto de ferro.

Foi recentemente construida nos arredores de Genebra uma fabrica para explorar uma nova patente de extracção de phosphoro: o processo consiste em aquecer, no forno electrico, uma mistura de phosphato tricalcico e carvão; obtém-se phosphoro, oxydo de carbono e carboneto de calcio:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 28C = P_4 + 6CaC_2 + 16CO.$$

Theoricamente, é este processo excellente por obter, ao mesmo tempo que o phosphoro, um producto de tão largo emprego na illuminação; quanto aos seus resultados praticos nada sabemos.

Dos diversos processos que foram indicados neste resumo da historia do fabrico do phosphoro, descreveremos o de Coignet, porque é o usado nas fabricas francêsas, donde

provém a maior parte do phosphoro consumido tanto na industria como nas pharmacias e laboratorios chimicos, e tambem diremos alguma cousa do processo antigo, que aquelle substituiu, porque tem uma grande importancia historica e ainda é descripto nos modernos livros de chimica. (1)

Como a preparação do phosphoro é hoje exclusivamente industrial, desnecessario se torna entrar em descripções pormenorizadas.

Preparação industrial do phosphoro. — I. *Processo classico.* — A primeira operação deste processo era a calcinação dos ossos numa corrente de ar e em fornos especiaes, de modo a queimar completamente a osseína, obtendo-se assim a parte mineral como residuo da combustão (cinzas dos ossos).

Reduziam-se em seguida os ossos calcinados, que conservam a sua fórma propria, a um pó grosso, que depois era tratado, em grandes tinas de madeira forradas de chumbo, pelo acido sulfurico diluido, empregado só na quantidade precisa para decompor o carbonato de calcio e transformar o phosphato tricalcico em phosphato monocalcico:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2.$$

Depois de 24 horas de contacto, diluia-se a massa, que

(1) Deveriamos fazer uma descripção mais minuciosa do processo actualmente usado em Inglaterra, ao qual atrás resumidamente nos referimos, visto o grande desenvolvimento que elle attingiu naquelle país, mas não o fazemos por nada termos encontrado a esse respeito nos livros que consultámos.

se tinha tornado muito espessa em virtude da hydratação do sulfato de calcio; deixava-se depositar, decantava-se o liquido e concentrava-se até á consistencia xaroposa, separando os novos depositos de sulfato de calcio.

O liquido xaroposo era em seguida misturado com 25 % de carvão de madeira em pó, e a mistura progressivamente aquecida até ao rubro sombrio.

Nesta operação evolava-se a agua e o excesso de acido sulfurico sob a fórma de gaz sulfuroso, emquanto o phosphato monocalcico se transformava em metaphosphato:

$$2H_2SO_4 + C = CO_2 + 2H_2O + 2SO_2$$
$$CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O.$$

Introduzia-se depois a massa calcinada em retortas de argilla refractaria, que se dispunham em tres andares num forno de dupla abobada.

Cada retorta era munida de um collo, tambem de argilla refractaria, que penetrava num tubo vertical destinado a conduzir os vapores e os productos condensados para reservatorios contendo agua.

Elevava-se gradualmente a temperatura até ao rubro vivo. Como a massa retinha ainda alguma agua, evolava-se esta juntamente com os productos da sua decomposição pelo carvão (hydrogenio, oxydo de carbono e anhydrido carbonico). Todos estes gazes se escapavam dos recipientes por uma abertura lateral depois de terem atravessado a agua.

Passado algum tempo começava a reacção, e o primeiro phosphoro produzido, combinando-se com o hydrogenio proveniente da decomposição da agua, dava origem ao hydrogenio phosphorado que se inflammava, pelo contacto do ar, á saída dos reservatorios.

Neste momento fazia-se subir a temperatura das retortas até ao rubro branco; o metaphosphato era reduzido pelo carvão e o phosphoro produzido destillava, e vinha condensar-se nos reservatorios sob a agua. Nas retortas ficava um residuo constituido sobretudo de pyrophosphato de calcio:

$$4Ca(PO_3)_2 + 10C = 2Ca_2P_2O_7 + 10CO + P_4,$$

e tambem de algum phosphato tricalcico:

$$3Ca(PO_3)_2 + 10C = Ca_3(PO_4)_2 + 10CO + P_4.$$

Esta destillação durava 48 a 60 horas e exigia uma vigilancia muito activa.

Dissemos já (pag. 20, nota) ser possivel que as duas reacções tivessem logar conjuntamente, e indicámos os motivos em que nos baseavamos para assim o pensarmos.

Voltamos agora ao assumpto para dizer o que julgamos ser a explicação racional da presença do pyrophosphato e do phosphato tricalcico no residuo das retortas.

Esta explicação foi-nos suggerida pelo que se lê na *Chimica Medico-Farmaceutica e Tossicologica* do dr. Pietro Spica, a respeito do phosphato monocalcico.

Descrevendo as propriedades deste sal, diz: — «Aque-«cido a 100° perde a agua de crystallização e a 200° decom-«põe-se em agua, acido metaphosphorico e pyrophosphato «calcico:

$$2CaH_4(PO_4)_2 = 3H_2O + 2HPO_3 + Ca_2P_2O_7.$$

«Se esta mistura for calcinada ao rubro com carvão, o «acido metaphosphorico converte-se em phosphoro.

«Calcinada isoladamente, transforma-se por completo «em metaphosphato:

$$2HPO_3 + Ca_2P_2O_7 = H_2O + 2Ca(PO_3)_2 \text{»}.$$

Tendo em vista esta propriedade do phosphato monocalcico, deduzimos o que se segue:

Se na preparação do phosphoro pelo processo antigo se calcinasse o phosphato monocalcico sem lhe misturar o carvão, obter-se-hia, caso a calcinação durasse tempo sufficiente, a transformação de todo o phosphato em metaphosphato.

Misturando depois este metaphosphato com carvão e calcinando a mistura nas retortas, o sal seria reduzido segundo a equação:

$$3Ca(PO_3)_2 + 10C = Ca_3(PO_4)_2 + 10CO + P_4,$$

e no residuo só se encontraria o phosphato tricalcico.

Se, pelo contrario, se calcinasse o phosphato monocalcico misturado com carvão, as cousas passar-se-hiam doutro modo. Haveria a decomposição do phosphato monocalcico em agua, acido metaphosphorico e pyrophosphato, mas não se daria depois a reacção deste com o acido metaphosphorico, que seria impedida pelo carvão; o residuo das retortas seria então o pyrophosphato. As equações que exprimem estas metamorphoses chimicas são:

$$2CaH_4(PO_4)_2 = 3H_2O + 2HPO_3 + Ca_2P_2O_7 \quad (1.^a \text{ phase})$$

e

$$4HPO_3 + 12C = 2H_2 + 12CO + P_4 \quad (2.^a \text{ phase}).$$

Multiplicando a primeira equação por 2, sommando e reduzindo, teremos:

$$4CaH_4(PO_4)_2 + 12C = 6H_2O + 2Ca_2P_2O_7 + 12CO + P_4 + 2H_2 \ldots (\alpha);$$

equação que exprime o resultado final da calcinação do phosphato monocalcico em presença do carvão.

As equações, que, na explicação classica do processo, traduzem a transformação do phosphato monocalcico em phosphoro, são como vimos:

$$CaH_4(PO_4)_2 = CaPO_3 + 2H_2O$$
$$4Ca(PO_3)_2 + 10C = 2Ca_2P_2O_7 + 10CO + P_4.$$

Procedendo como anteriormente, teremos:

$$4CaH_4(PO_4)_2 + 10C = 8H_2O + 2Ca_2P_2O_7 + 10CO + P_4 \ldots (\beta).$$

Comparando as equações α e β, vê-se que a primeira differe da segunda por 2C, 2CO e $2H_2$ a mais e por $2H_2O$ a menos. Estas differenças são apparentes; na realidade existe perfeita identidade entre as duas equações, como se vê comparando-as com a seguinte:

$$2H_2O + 2C = 2CO + 2H_2$$

que, sommada ordenadamente com a equação β, produz a equação α.

Entre os productos das reacções com que explicamos o mecanismo da transformação do phosphato monocalcico em phosphoro, apparece hydrogenio livre, resultante da reducção do acido metaphosphorico pelo carvão, o que não succede segundo a explicação classica do processo.

Recordemos que na preparação do phosphoro, ao mesmo tempo que este elemento destillava, apparecia hydrogenio phosphorado cuja formação se attribuia á combinação do phosphoro com o hydrogenio proveniente da decomposição, pelo carvão, da agua que impregnava a massa e que não se podia eliminar por completo na primeira calcinação.

Segundo a nossa opinião, parte do hydrogenio phosphorado tem esta proveniencia, mas a outra parte é devida á combinação do phosphoro com o hydrogenio que se forma na reducção do acido metaphosphorico e que por este motivo não se desenvolve livre. O facto da operação terminar ao mesmo tempo que cessa o desenvolvimento do hydrogenio phosphorado confirma este modo de ver.

Estas considerações são sufficientes para provar que as differenças notadas entre as duas equações α e β, não podem servir de argumento para rejeitar a nossa hypothese.

Dissemos que a formação do pyrophosphato é devida á reacção:

$$2CaH_4(PO_4)_2 = 3H_2O + 2HPO_3 + Ca_2P_2O_7$$

e não á reacção:

$$4Ca(PO_3)_2 + 10C = 2Ca_2P_2O_7 + 10CO + P_4;$$

assim como dissemos tambem que a presença do carvão impedia a reacção:

$$2HPO_3 + Ca_2P_2O_7 = H_2O + 2Ca(PO_3)_2.$$

Devemos accrescentar que provavelmente esta ultima reacção não será impedida de modo completo. Á tempera-

tura do rubro sombrio o ataque do acido metaphosphorico pelo carvão é lento, pelo que uma certa quantidade deste acido póde combinar-se com o pyrophosphato, tanto mais que ambos se formam logo a 200°.

Referimo-nos ao que se passa na calcinação a que se submette a mistura do soluto de phosphato monocalcico com carvão antes de ser introduzida nas retortas.

O metaphosphato que assim se possa formar é decomposto pelo carvão segundo a equação:

$$3Ca(PO_3)_2 + 10C = Ca_3(PO_4)_2 + 10CO + P_4.$$

De tudo o que temos dito resulta o ficar explicado não só o mechanismo da formação do pyrophosphato e o do phosphato tricalcico, mas tambem o facto de no residuo das retortas se poder encontrar misturados os dois saes.

A nossa explicação parece mais racional do que a corrente, em que se admitte que o carvão reage dum modo com três moleculas de metaphosphato, e de modo differente com duas outras.

A ideia que tivemos de basear a theoria da decomposição do phosphato monocalcico nas mencionadas propriedades deste sal é natural que a outros tivesse occorrido; comtudo não a vimos exposta em nenhum dos livros que consultámos.

II. *Processo actual* (Coignet). — Os ossos, previamente desengordurados, são macerados durante três dias em acido chlorhydrico muito diluído; a parte mineral transforma-se em productos soluveis e a osseína fica sob a forma de uma massa flexivel, que servirá, depois de convenientemente lavada, para a preparação da gelatina.

O acido ataca a parte mineral por um modo analogo ao que se dá com as cinzas dos ossos no processo antigo:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

e

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = 2CaCl_2 + CaH_4(PO_4)_2.$$

Além do chloreto de calcio e do phosphato monocalcico, forma-se tambem uma pequena quantidade de acido phosphorico. (1)

Ao liquido acido, obtido na operação anterior, mistu-

---

(1) Se o acido se empregasse concentrado ou em grande quantidade, haveria formação de acido phosphorico:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2H_3PO_4,$$

reacção que se passa em duas phases:

1.ª $Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = 2CaCl_2 + CaH_4(PO_4)_2$
2.ª $CaH_4(PO_4)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_3PO_4.$

Quaesquer que sejam as quantidades de acido empregadas, nunca se pode evitar que se dêem simultaneamente estas duas reacções; no fim encontram-se sempre misturados o acido phosphorico e o phosphato monocalcico, variando as proporções da mistura conforme a quantidade e a concentração do acido.

Com o acido sulfurico succede o mesmo, porisso tambem no processo antigo de preparação do phosphoro se encontrava algum acido phosphorico no liquido proveniente do tratamento sulfurico das cinzas dos ossos.

ra-se leite de cal, na quantidade necessaria para converter o phosphato monocalcico em phosphato bicalcico insoluvel:

$$CaH_4(PO_4)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaHPO_4 + 2H_2O \text{ (1)};$$

deixa-se depositar, decanta-se, e lava-se repetidas vezes o phosphato com agua fria.

Em seguida trata-se, numa tina de madeira, pela quantidade de acido sulfurico necessaria para o transformar, não em phosphato monocalcico, mas em acido phosphorico:

$$CaHPO_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_3PO_4,$$

ou melhor:

1.ª $2CaHPO_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2$

2.ª $CaH_4(PO_4)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_3PO_4$.

O acido sulfurico não consegue nunca a transformação total do phosphato bicalcico em acido phosphorico; estabelece-se um equilibrio entre os acidos phosphorico e sulfurico, o phosphato monocalcico e o sulfato de calcio; no liquido existem pois estes quatro compostos, predominando comtudo o acido phosphorico (2).

---

(1) Um excesso de leite de cal determinaria a formação do phosphato tricalcico, que prejudicaria a economia do processo:

$$2CaHPO_4 + Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2O;$$

comtudo sempre se produz algum phosphato tricalcico.

(2) Vid. a nota da pagina anterior.

Para mais facilmente separar o sulfato do calcio do liquido, aquece-se este por meio duma corrente de vapor d'agua; o precipitado torna-se assim mais compacto.

Depois de separado o sulfato, submette-se o liquido á evaporação, até marcar 60° B.; mistura-se com carvão em pó e secca-se a mistura num fôrno de revérbero, o mais completamente possivel, de modo a transformar o acido phosphorico em acido metaphosphorico, e o phosphato monocalcico em metaphosphato de calcio:

$$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O \quad (1)$$
$$CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + H_2O \quad (2).$$

A massa secca é introduzida depois em retortas cylindricas de argilla refractaria, parecidas com as que servem para a destillação da hulha no fabrico do gaz de illuminação. Estas retortas, em numero de cinco para cada fôrno, são aquecidas proximamente ao rubro branco. Cada uma dellas é provida, na sua parte anterior, de um tubo abductor de ferro, que conduz o vapor de phosphoro (3) a um reservatorio de ferro fundido cheio de agua e mergulhado,

---

(1) 1.ª $2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$ (a 200°).
2.ª $H_4P_2O_7 = 2HPO_3 + H_2O$ (ao rubro).

(2) 1.ª $2CaH_4(PO_4)_2 = 3H_2O + 2HPO_3 + Ca_2P_2O_7$ (a 200°).
2.ª $2HPO_3 + Ca_2P_2O_7 = H_2O + 2Ca(PO_3)_2$ (ao rubro).

(3) O vapor do phosphoro, que está a uma temperatura muito elevada quando atravessa o tubo abductor, transforma-se ahi parcialmente em phosphoro vermelho, que acabaria por obstruir o tubo; para evitar este inconveniente resfria-se bruscamente o vapor do phosphoro fazendo chegar um jacto de vapor d'agua á parte superior do tubo.

com os quatro reservatorios semelhantes do mesmo fôrno, numa tina commum, que contém agua a uma temperatura vizinha de 50°. Cada reservatorio tem na sua parte inferior uma abertura tapada por uma rolha conica, que se desloca por meio duma alavanca; no final de cada operação, que dura três dias, faz-se passar o phosphoro dos cinco reservatorios para a tina, e dahi para um recipiente collocado na extremidade desta; o residuo das retortas é constituido especialmente por phosphato tricalcico.

Nesta ultima phase da operação dão-se as seguintes reacções:

$$4HPO_3 + 12C = 12CO + 2H_2 + P_4$$
$$3Ca(PO_3)_2 + 10C = Ca_3(PO_4)_2 + 10C + P_4;$$

a ultima é comtudo muito mais restricta do que a primeira, porque é o acido metaphosphorico que predomina na massa secca (1).

Este facto, que parece estar em desaccordo com a explicação que démos da formação em grande quantidade, do pyrophosphato de calcio, na preparação do phosphoro pelo processo antigo, é motivado pela presença do acido phosphorico: este, decompondo-se pela acção do calor,

---

(1) Alguns auctores, como o sr. Ferreira da Silva (*Tratado de Chimica Elementar*, 3.ª edição, 1903), e Léon Prunier (*Les Médicaments Chimiques*, 1896), condensam numa só equação a transformação do acido phosphorico em phosphoro:

$$4H_3PO_4 + 16C = P_4 + 16CO + 6H_2;$$

o que não exprime rigorosamente a verdade dos factos.

colloca no campo da reacção uma grande quantidade de acido metaphosphorico, que permitte a transformação, em metaphosphato, do pyrophosphato formado na decomposição do phosphato monocalcico; isto não exclue comtudo a possibilidade de ser incompleta a transformação e de haver portanto algum pyrophosphato residual (1).

Depuração e moldagem do phosphoro. — Qualquer que seja o processo de preparação usado, o phosphoro não se obtém puro; é mais ou menos escuro e contém carvão, fragmentos de argilla provenientes das retortas, acido phosphorico, arsenio, phosphoro vermelho, metaes, etc.

Primitivamente, purificava-se o phosphoro bruto encerrando-o numa pelle de camurça molhada, que se atava solidamente, formando assim uma boneca que se collocava num crivo de cobre, fixo no meio dum vaso cheio de agua a 50°; quando o phosphoro estava fundido, espremia-se a boneca exercendo sobre ella pressão gradual por meio duma alavanca. O phosphoro passava através da pelle, que retinha as impurêzas, e reunia-se liquido no fundo do vaso.

---

(1) O phosphato dos ossos não é o unico phosphato que serve para a preparação do phosphoro pelo processo Coignet; actualmente empregam-se certas phosphorites (vid. pag. 16), abundantes em algumas localidades, que contêem de 70 a 90 % de phosphato tricalcico.

Quando se emprega a phosphorite o processo varia um pouco: como não ha osseina a isolar, transforma-se logo o phosphato tricalcico, que ella contém, em acido phosphorico por meio do acido sulfurico empregado em excesso. O emprego destas phosphorites tende a generalizar-se cada vez mais e só se utiliza hoje o phosphato dos ossos quando o seu preço não differe muito do deste mineral.

Actualmente, o phosphoro bruto é purificado filtrando-o primeiro por carvão, que o descora, e forçando-o depois a atravessar uma pelle de camurça ou uma placa de pedra porosa.

Nas officinas Coignet & C.ª procede-se do modo seguinte: — Obriga-se o phosphoro fundido a atravessar, de baixo para cima, uma camada de carvão animal contido num cylindro metallico; o phosphoro que se recolhe á superficie, quasi totalmente descórado, transporta-se para o segundo apparelho de filtração.

Este compõe-se de um cylindro fixo no meio dum vaso com agua quente; o fundo do cylindro é constituido por uma pelle de camurça; logo por baixo da tampa, fixa por cavilhas, ha um orificio que communica, por meio de um tubo com torneira, com um reservatorio de agua collocado a quatro metros de altura.

Para effectuar a filtração, introduz-se no cylindro o phosphoro fundido, ajusta-se a tampa e abre-se a torneira: com a pressão da agua o phosphoro atravessa a pelle de camurça e cai, purificado, numa bacia collocada na parte inferior do apparelho.

Tambem póde purificar-se o phosphoro, agitando-o numa solução quente de acido chromico, ou na mistura de acido sulfurico e dichromato de potassio; as impurêzas vêem á superficie donde são facilmente retiradas, e o phosphoro torna-se gradualmente transparente e quasi incolor.

O phosphoro do commercio tem a purêza sufficiente para a maior parte dos usos a que é destinado; mas a purificação completa só se obtém destillando-o numa atmosphera de hydrogenio ou de anhydrido carbonico.

O phosphoro encontra-se no commercio sob a fórma de prismas triangulares ou de cylindros de 10 a 15 centimetros de comprimento.

Para o obter em prismas, deita-se o phosphoro fundido em caixas de folha de ferro, cujo fundo tem a fórma de regueiras triangulares e que estão mergulhadas em agua fria; o phosphoro fundido introduz-se nestes moldes por meio de um pequeno apparelho que permitte effectuar o transvasamento mantendo sempre o phosphoro entre duas camadas de agua.

Para o obter em cylindros, funde-se a banho-maria debaixo de agua quente, numa caldeira de fundo hemispherico, com um tubo munido de torneira e communicando com outro tubo cylindrico mergulhado em agua fria. Á medida que se abre a torneira o phosphoro corre para o tubo refrigerante, onde se solidifica.

Propriedades physicas.—O phosphoro ordinario, quando puro e recentemente fundido, é completamente incolor e transparente, mas por influencia da luz torna-se em pouco tempo ligeiramente amarellado, porque uma pequenissima quantidade se transforma em phosphoro vermelho.

Algumas vezes torna-se opaco e esbranquiçado; esta transformação, muito rapida sob a acção da luz, e que foi tomada como uma nova variedade de phosphoro, o phosphoro branco, não é devida senão á estructura crystallina que o phosphoro toma pouco a pouco: comtudo o concurso do ar dissolvido na agua parece necessario a esta transformação.

O phosphoro tem cheiro alliáceo, e, quando dissolvido, sabor acre e nauseabundo.

Á temperatura ordinaria é molle como a cêra, podendo ser riscado com a unha e dobrado sem quebrar; pelo resfriamento a 0° ou pela presença de vestigios de substancias extranhas ($^1/_{600}$ de enxofre é bastante) torna-se duro e quebradiço com fractura vitrea.

A sua densidade, a 10°, é 1,83; funde a 44°,3 (1), produzindo um liquido incolor muito refringente, que se póde conservar sem solidificar até 30°, quando resfriado lentamente (superfusão).

O phosphoro ferve a 278° (2) convertendo-se num vapor incolor cuja densidade, igual a 4,42 (3), se conserva constante entre 300° e 900°; a partir desta temperatura, a densidade deminue e tem o valor 3,147 a 1400°.

A fusão e ebullição do phosphoro têem de ser feitas fóra do contacto do ar; aquella no vasio, ou debaixo de agua, esta num ambiente de hydrogenio ou de anhydrido carbonico.

Apesar do phosphoro ferver a 278° (278°,3 á pressão de 762^{mm}, segundo Pisati e de Franchis) observa-se todavia que póde volatilizar-se a temperaturas inferiores; assim, em contacto com a agua a 100°, ha vapor de phosphoro arrastado pelo vapor d'agua, o que se reconhece fazendo-o condensar num tubo de vidro, que manifesta a propriedade

---

(1) Aproveitando a facil fusibilidade do phosphoro ordinario, pode-se reduzi-lo a pó fundindo-o debaixo d'agua num frasco bem rolhado e agitando até ao completo arrefecimento (Leroy). Melhor do que a agua é o alcool forte (Casaseca), ou uma solução de uréa (Boettger), ou uma solução de gomma, de assucar, de chloreto de sodio, de alumen ou de outra substancia analoga (Blondlot). É uma pulverização por intermedio; o pó é tanto mais ténue quanto mais viva for a agitação e maior a viscosidade do liquido.

(2) O valor da densidade do phosphoro, inscripto na *Pharmacopêa* (1,77) é antiquado; o mesmo succede com a temperatura da ebullição (290°).

(3) Este numero é extrahido da Chimica de Gautier e Charpy (obr. cit.); nos outros livros que consultámos, todos elles anteriores áquelle, vem o numero 4,35.

caracteristica do phosphoro, de se tornar luminoso na obscuridade (phosphorescencia).

A tensão do vapor do phosphoro é mesmo bastante sensivel á temperatura ordinaria: um fragmento de phosphoro, introduzido num tubo privado de ar, sublima-se gradualmente cobrindo-se as paredes do tubo de pequenos crystaes.

O phosphoro crystalliza no systema cubico, sob a forma de octaedros ou de dodecaedros rhombicos.

Obtém-se crystallizado, ou pela evaporação lenta da sua dissolução no sulfureto de carbono, ou pelo arrefecimento, tambem lento, do phosphoro fundido, ou ainda por sublimação em tubo de vidro privado de ar.

É insoluvel na agua (1), pouco soluvel no alcool (2), no petroleo, na benzina, no ether (1:142 segundo o Codex), na glycerina (1:500 — Codex), no acido acetico, no chloroformio, nos oleos fixos (2 %), nas essencias (4 %), etc.; mas o seu dissolvente principal é o sulfureto de carbono, que póde dissolver vinte vezes o seu peso de phosphoro; (pela grande volatibilidade do sulfureto de carbono e pela extrema inflammabilidade do phosphoro dividido que fica, é necessario ter muita cautela com o uso da solução sulfocarbonica do phosphoro).

Propriedades chimicas. — O phosphoro combina-se directamente com todos os corpos simples, á excepção do hydrogenio, do azote e do carbono.

---

(1) O phosphoro dissolve-se na agua na proporção de 0g,000227 % o que faz com que se considere como insoluvel.

(2) A solubilidade no alcool é tão pequena que nalguns livros se menciona o phosphoro como sendo insoluvel neste liquido.

É notavel a sua affinidade para o oxygenio: a combinação é lenta á temperatura ordinaria, e dá-se com producção de chamma á temperatura de 60°.

A oxydação lenta dos seus vapores é a causa da phosphorescencia; o phenomeno não se verifica, com effeito, nem no vazio barometrico, nem em atmospheras absolutamente desprovidas de oxygenio, e além disso é impedido pelas mesmas causas que impedem a oxydação lenta do phosphoro.

Ao contacto do ar, á temperatura ordinaria, o phosphoro emitte vapores brancos de cheiro alliáceo e luminosos na obscuridade, transformando-se em anhydrido phosphorico P_2O_3, quando o ar é secco, ou numa mistura de acidos hypophosphorico $H_4P_2O_6$, phosphoroso H_3PO_3, e phosphorico H_3PO_4, quando o ar é humido; esta mistura tinha antigamente o nome de *acido phosphatico*.

Numa quantidade limitada de ar, a oxydação e a phosphorescencia correlativa dão-se até ao desapparecimento completo do oxygenio.

Esta oxydação apresenta uma particularidade muito notavel: não se produz no oxygenio *puro* á pressão e á temperatura normaes. Para cada temperatura ha uma pressão maxima de oxygenio acima da qual não se dá a oxydação; a pressão limite varia no mesmo sentido da temperatura. Segundo Joubert é de 666^{mm} para a temperatura ordinaria (15°) e de 760^{mm} para a temperatura de 19°,2.

A oxydação no ar atmospherico á pressão de 760^{mm}, effectua-se á temperatura ordinaria porque a pressão parcial do oxygenio na atmosphera é inferior a 666^{mm}.

A oxydação lenta é sempre acompanhada da formação de uma certa quantidade de ozone, ao qual é possivel que seja devido o cheiro alliáceo do phosphoro; produz-se tambem agua oxygenada e azotito de ammonio (Schoenbein).

Certas substancias impedem a oxydação do phosphoro, e por consequencia a phosphorescencia: taes são o acido sulfhydrico, hydrogenio phosphorado, ammoniaco, sulfureto de carbono, ethylena, gaz de illuminação, alcool, ether, petroleo, acido phenico, *essencia de terebinthina*, etc.

Ao contacto do ar dissolvido na agua, e na obscuridade, a oxydação do phosphoro é muito lenta; o que já não se dá em presença da luz, que accelera o phenomeno.

A oxydação lenta é acompanhada de um grande desenvolvimento de calor que póde, se o phosphoro estiver collocado sobre um corpo mau conductor ou se estiver muito dividido, dar logar a uma elevação de temperatura sufficiente para produzir a sua inflammação.

O phosphoro arde com chamma brilhante e clara produzindo um fumo branco e abundante, formado sobretudo do anhydrido phosphorico P_2O_5, contendo algumas vezes acido phosphoroso e vapores de phosphoro, quando o ar não teve facil accesso durante a combustão.

A combustão viva do phosphoro póde mesmo produzir-se debaixo de agua, quando por meio dum tubo se leva uma corrente de oxygenio ao contacto com o phosphoro fundido.

O phosphoro combina-se energicamente com o chloro bromo e iode, com producção de calor e luz, dando origem a compostos dos typos PX_3 ou PX_5 conforme as proporções dos corpos em presença.

Combina-se tambem muito facilmente com o enxofre: a uma temperatura vizinha de 100°, a combinação dos dois corpos é acompanhada de uma violenta detonação.

A maior parte dos metaes combinam-se com o phosphoro dando phosphetos; os instrumentos de platina não podem, por esta razão, servir ao phosphoro.

A sua acção sobre os corpos compostos é devida, na

maioria dos casos, á sua grande affinidade para o oxygenio: é, pois, um corpo reductor.

O phosphoro decompõe a agua a 250° produzindo hydrogenio phosphorado; decompõe as soluções alcalinas (de potassio, de sodio, etc.), dando hydrogenio phosphorado, hypophosphitos e phosphatos; transforma, a quente, o acido sulfurico em anhydrido sulfuroso e em hydrogenio sulfurado.

Reage violentamente com os corpos ricos em oxygenio, taes como o acido azotico e o chlorato de potassio, transformando-se em acido phosphorico. A sua mistura com o chlorato de potassio produz pelo choque ou por simples fricção, explosões muito perigosas. O acido azotico fumante póde dar logar, a frio, a uma explosão; o acido diluido ataca-o a quente, formando-se acido phosphorico e bioxydo de azote.

Os vapores do phosphoro reduzem os saes de prata, formando phospheto de prata; e os de mercurio, cobre e de platina, com formação de phosphetos negros, ou libertando mesmo os metaes.

O phosphoro é um dos venenos mais violentos que se conhecem; considera-se como toxica uma dose de $0^{g},05$ para os adultos e de alguns milligrammas para as creanças; o seu contraveneno é a essencia de terebinthina.

O contacto prolongado do phosphoro, ou mesmo a respiração dos seus vapores, produz a pouco e pouco uma desorganização dos ossos, e particularmente dos ossos maxillares, que é conhecida pelo nome de *necrose;* esta doença observa-se frequentemente nos operarios que lidam com o phosphoro.

Impurêzas. — O phosphoro commercial, alem de um pouco de ferro, proveniente da agua em que está mergu-

lhado ou dos vasos em que é expedido das fabricas, e que segundo alguns o enegrece á superficie, póde conter, devido a ter sido mal purificado, ferro, carbono, enxofre e arsenio. Estas duas ultimas impurêzas, a primeira muito mais rara do que a segunda, não devem existir no phosphoro destinado a usos medicos.

Tambem se diz que o phosphoro é ás vezes enegrecido pela presença de outros metaes (mercurio, cobre, ou mais frequentemente phospheto de cobre) (1); e póde alem disso ter uma côr avèrmelhada, devida á formação de uma camada superficial de phosphoro vermelho, quando não tenha sido bem resguardado da acção da luz.

Ensaio. — Num balão de vidro, aquecido a banho de areia, dissolve-se o phosphoro a ensaiar (1 a 2 gr.) em 15 a 20 gr. de acido azotico puro (2): transforma-se assim o phosphoro em acido phosphorico, o enxofre em acido sulfurico e o arsenio em acido arsenico.

Concentra-se a solução, para eliminar o excesso do acido azotico, e dilue-se com muita agua (10 vol.); numa porção desta solução, procura-se o acido sulfurico pelo chloreto de baryo; noutra o acido arsenico pelo hydrogenio sulfurado; e noutra o ferro neutralizando pelo ammoniaco até reacção alcalina (havendo ferro, precipitam-se flocos brancos de phosphato ferrico).

Se no phosphoro a ensaiar houver mercurio, cobre ou outros metaes encontram-se na solução azotica transfor-

---

(1) Léon Prunier (obr. cit.)

(2) É preciso evitar o emprego do acido azotico muito concentrado.

mados em azotatos; procuram-se nesta pelos reagentes proprios (1).

Conservação. — A conservação do phosphoro exige precauções muito especiaes que, se não forem rigorosamente observadas, podem occasionar gravissimos accidentes; é preciso sobretudo ter sempre em vista a sua extrema inflammabilidade.

É preciso conservá-lo *completamente mergulhado em agua*, em frasco *opaco*, de bocca larga e *muito bem rolhado*, collocando-o por sua vez dentro de um vaso de lata ou de ferro.

Sobre o modo de conservar o phosphoro diz o Codex: «Conserva-se em vasos de lata cheios de agua destillada fervida, bem rolhados e collocados, *precaução essencial*, num logar ao abrigo da congelação».

A Pharmacopêa limita-se ao seguinte: «*Conserve mergulhado na agua, em frasco opaco e bem rolhado*», indicações estas que são insufficientes.

Manêjo. — O phosphoro deve ser manejado com todas as precauções, não esquecendo nunca que uma pequena elevação de temperatura, mesmo um leve attrito, são sufficientes para que elle se incendeie.

Os cylindros de phosphoro nunca se partem torcendo-os ou dobrando-os, mas sim cortando-os com uma faca ou com uma thesoura, sempre debaixo de agua; e deve en-

(1) Segundo Hager tem pouco valor os ensaios de pureza do phosphoro por se poderem encontrar cylindros de phosphoro puro misturados com outros que contêem muitas impurêzas.

xugar-se o phosphoro comprimindo-o entre papel passento sem o esfregar.

Para o pesar tara-se primeiro uma capsula com a agua sufficiente para o cobrir, e depois vão-se lançando nella os fragmentos de phosphoro, préviamente enxutos.

Em todas estas operações é necessario evitar que fiquem entre as unhas fragmentos de phosphoro, que poderiam produzir queimaduras perigosas e de cura difficil (1).

Caracteres analyticos. — O phosphoro ordinario, quando isolado, reconhece-se facilmente pelo exame das suas propriedades physicas, ou submettendo-o a qualquer dos seguintes ensaios:

1.º) — Lança-se um fragmento da substancia a ensaiar num pequeno balão cheio de chloro gazoso; o phosphoro ordinario arde, combinando-se com o chloro para formar trichloreto ou pentachloreto de phosphoro.

Neste ensaio póde proceder-se de modo a obter sómente o pentachloreto de phosphoro, operando em presença de um excesso de chloro: o pentachloreto tratado pela agua produz acido phosphorico, que se reconhece pelos reagentes apropriados (vid. adiante).

O phosphoro vermelho só se combina com o chloro aquecendo ligeiramente o balão, por isso este ensaio serve para distinguir as duas variedades de phosphoro.

---

(1) As queimaduras pelo phosphoro são muito graves, em virtude da acção caustica que o anhydrido phosphorico, produzido pela sua combustão, exerce sobre os tecidos.

Tratam-se, lavando-as primeiro com soluto a 1 % de carbonato de sodio ou de ammoniaco, para neutralizar o acido phosphorico formado e fazer cessar a acção corrosiva sobre os tecidos, e depois applicando linimento calcareo.

2.º) — Aquece-se numa capsula de porcellana um fragmento da substancia com uma pequena porção de acido azotico, ou, melhor, com uma mistura de partes iguaes de acido azotico e acido chlorhydrico; o phosphoro, quer ordinario, quer vermelho, transforma-se assim em acido phosphorico, que se caracteriza pelos reagentes apropriados.

Analyse toxicologica do phosphoro. (1) — As materias sobre que devem incidir as indagações chimicas nos casos de envenenamento pelo phosphoro são: — as substancias vomitadas, as fezes e a urina (Selmi), quando não se dá a morte, e pouco depois da ingestão do veneno; o estomago, todo o tubo digestivo com o seu conteúdo, o figado, o sangue, etc., no caso de se ter dado a morte.

Succede algumas vezes observar-se que os vomitos, as fezes e o conteúdo estomacal e intestinal manifestam cheiro alliáceo, e são luminosos na obscuridade; e nalguns casos chegam a encontrar-se pequenos fragmentos de phosphoro livre entre as pregas da mucosa estomacal.

A maior parte das vezes faltam estas indicações, e a investigação tem de se fazer por processos especiaes. Os dois mais empregados são: o de Mitscherlich e o de Dussart e Blondlot.

Processo de Mitscherlich. — Este processo baseia-se no seguinte facto: destillando agua em que exista phosphoro, os vapores desta substancia são arrastados com os da

(1) Descrevemos aqui sómente os methodos mais seguidos na investigação do phosphoro no caso de envenenamento, sem entrarmos em pormenores que não são da indole dum trabalho desta natureza, pois dizem respeito especialmente á *Chimica Toxicologica.*

agua, e depois de arrefecidos são luminosos na obscuridade.

O apparelho usado compõe-se dum balão de vidro onde se introduzem as materias suspeitas, convenientemente divididas e misturadas com agua destillada bem acidulada pelo acido tartarico (1); a rolha do balão é atravessada por um tubo de vidro curvado duas vezes em angulo recto e communicando com um refrigerante, tambem de vidro, dentro do qual circula agua fria. O tubo, á saída do refrigerante, penetra num pequeno frasco munido de uma tubuladura lateral que communica com um tubo de três bollas que contém um pouco de soluto de nitrado de prata bem neutralizado. O aquecimento do balão faz-se a banho de areia ou em banho de chloreto de calcio e por meio duma lampada de Bunsen ou de um pequeno fogão, tendo, porém, o cuidado de evitar que a chamma se reflicta no tubo de condensação, para não dar logar a considerar como phosphorescencia o que não passaria de reflexos provenientes do fóco calorifico.

Evita-se este inconveniente occultando a chamma por meio de um cylindro de lata ou de ferro pintado de preto, ou melhor collocando o balão num compartimento contiguo á camara escura onde se faz a observação; a communicação do balão com o resto do apparelho faz-se por meio da parte horizontal do tubo de desenvolvimento, a qual atravessa a parede commum aos dois compartimentos vizinhos.

Montado o apparelho, começa-se a aquecer; no princi-

---

(1) O acido tem por fim neutralizar o ammoniaco que se póde formar na decomposição das substancias organicas e que impediria o phenomeno da phosphorescencia.

pio da operação dá-se ordinariamente a formação de espuma e ha o perigo de passar pelo tubo o conteúdo do balão. Por este motivo é conveniente escolher um balão cuja capacidade seja quatro a cinco vezes maior do que o volume das substancias a analysar, e fazer o aquecimento com muito cuidado. Á medida que o conteúdo do balão entra em ebullição, o vapor aquoso que se produz transporta o vapor do phosphoro, e este, oxydando-se ao contacto do ar contido no apparelho, produz um annel luminoso que passa do balão para o tubo de desenvolvimento e deste para o refrigerante, onde por fim se torna persistente e quasi estacionario no ponto em que externamente começa o resfriamento pela agua.

Como este phenomeno de phosphorescencia é devido ao ar que existe no apparelho, succede que deixa de se observar desde que este está cheio de vapor d'agua; mas basta desfazer por instantes a ligação do tubo abductor com o refrigerante, e suspender por pouco tempo o aquecimento, para fazer reapparecer a phosphorescencia.

Continua-se a destillação até se recolher no frasco pouco mais de metade do volume inicial do liquido do balão.

Algumas vezes o phosphoro existe nas materias suspeitas em quantidade tal que uma pequena porção póde destillar sem se oxydar, encontrando-se então sob a fórma de pequeninos globulos no frasco onde se recebe o vapor d'agua condensado; mas na maioria dos casos no vaso de condensação só se encontra uma pequena quantidade de acido hypophosphoroso ou de acido phosphoroso, formados na oxydação e arrastados pelo vapor d'agua.

Pelo processo de Mitscherlich póde observar-se phosphorescencia por meia hora, ou mais, operando com $0^{g},0015$ de phosphoro contido em 100:000 partes de liquido.

Apesar da sensibilidade do processo póde não se obter

uma prova positiva da presença do phosphoro quando elle realmente existe. Se a quantidade do phosphoro é tão pequena que possa ser oxydado totalmente pelo ar contido no balão, ou se está em presença de qualquer das substancias indicadas a pag. 42 (alcool, ether, ammoniaco, essencia de terebinthina, etc.), pódem os phenomenos luminosos ser fugitivos, pouco accentuados ou mesmo nullos.

Em taes casos só se pode reconhecer a presença do phosphoro nas materias suspeitas pelo exame do liquido recolhido no frasco.

Os acidos phosphorico, phosphoroso e hypophosphoroso não dão logar aos phenomenos de phosphorescencia, não são volateis e não produzem phosphetos de hydrogenio; logo, se no frasco de condensação se encontrar qualquer delles, póde concluir-se que o phosphoro livre, ou sob a fórma de compostos volateis, poude destillar durante a operação, mesmo sem se terem observado os phenomenos de phosphorescencia.

Convém por consequencia, nos casos negativos, procurar o phosphoro no liquido destillado. Para isso neutraliza-se este, se fôr necessario, e trata-se por um pouco de azotato de prata: fórma-se a maior parte das vezes um precipitado negro, reacção que não é caracteristica porque póde ser devida a um sulfureto.

Recolhe-se o precipitado num filtro sem pregas, lava-se repetidas vezes, e divide-se em duas partes, uma das quaes é destinada a ser submettida ao ensaio pelo methodo de Dussart e Blondlot (vid. adiante). A outra parte trata-se pela agua regia, evapora-se á seccura o liquido depois de filtrado (para expulsar o excesso dos acidos), dissolve-se o residuo em agua destillada e satura-se pela soda caustica: a agua regia oxyda o phospheto de prata transformando-o em chloreto de prata e acido phosphorico, que a

soda converte em phosphato de sodio. O liquido depois de filtrado submette-se ás reacções caracteristicas dos phosphatos (acetato de uranio, molybdato de ammonio, etc.).

Na investigação do phosphoro por este processo póde usar-se um apparelho mais simples e ao alcance de todos os laboratorios (1). Compõe-se de um balão de vidro com rolha atravessada por um tubo abductor, curvo em angulo, e ligado pela extremidade livre com um refrigerante de Liebig convenientemente inclinado; o tubo abductor tem a curvatura a uma certa distancia da rolha, para impedir que o liquido, que deve ser introduzido no balão, possa elevar-se até ao refrigerante por effeito das projecções que algumas vezes se produzem; na extremidade inferior do refrigerante colloca-se um balão ou frasco destinado a receber o liquido que se condensa durante a operação.

Este apparelho satisfaz plenamente ao fim a que é destinado, desde o momento que se tomem todas as precauções para evitar a irradiação luminosa da chamma empregada para fazer o aquecimento.

Processo Dussart-Blondlot. — Este processo é baseado no facto de o *hydrogenio nascente*, que não tem acção sobre os phosphatos, actuando sobre um liquido que contenha phosphoro, phospheto de prata ou oxycompostos do phosphoro menos oxygenados que o acido phosphorico, se transformar em hydrogenio phosphorado, e adquirir a propriedade de arder com chamma verde esmeralda.

---

(1) É o que vem descripto nos *Elementos de Analyse Chimica Qualitativa* do sr. Santos e Silva, 3.ª edição, 1891.

O apparelho actualmente usado compõe-se de um frasco de duas tubuladuras, destinado a conter a substancia a analysar bem como o zinco e o acido sulfurico necessarios para a formação do hydrogenio; a rolha da tubuladura lateral é atravessada por um tubo abductor, curvo em angulo recto, que desce apenas até alguns millimetros abaixo da face inferior da rolha; pela outra tubuladura penetra, atravessando a respectiva rolha, um tubo que desce quasi até ao fundo do vaso e que o põe em communicação com um frasco invertido e sem fundo situado logo por cima.

A extremidade do ramo horizontal do tubo abductor está ligada com um tubo em U cheio de pedra pomes imbebida numa solução de potassa caustica, destinada a reter algum hydrogenio sulfurado que possa produzir-se, seguindo-se um tubo curvo em angulo recto e terminado por um bico de platina, para evitar que o sodio do vidro core a chamma de amarello.

As ligações com o tubo em U são feitas por tubos de borracha, que se pódem apertar mais ou menos por meio de pinças de pressão, de modo a regular ou mesmo interromper a passagem do gaz.

Para pôr o apparelho a funccionar colloca-se no frasco productor do hydrogenio zinco puro e a substancia a analysar, e em seguida introduz-se pelo frasco superior, que serve assim de funil, acido sulfurico puro e depois agua destillada; quando o frasco inferior está cheio apertam-se as pinças o que faz com que o hydrogenio produzido se vá accumulando e obrigue a passar a pouco e pouco o liquido para o frasco superior.

Durante esta passagem vae-se formando hydrogenio phosphorado, e quando ella é quasi completa desapertam-se um pouco as pinças; sob a pressão do liquido o gaz sae

regularmente pela ponta de platina, onde se acende para observar a chamma (1).

As precauções a tomar para que a cor observada dê indicações precisas sobre a presença ou ausencia do phosphoro na substancia submettida á analyse, são as seguintes:

1.ª — Empregar na preparação do hydrogenio materiaes purissimos, *isentos de phosphoro;* 2.ª — fazer que a reacção se produza lentamente, para evitar a formação de hydrogenio sulfurado, e para que o gaz arda completamente; 3.ª — verificar que não existe hydrogenio arseniado ou antimoniado que impediriam a manifestação da côr verde; 4.ª — examinar a chamma ás escuras; 5.ª — purificar sempre o gaz pela potassa; 6.ª — não deixar de empregar a ponta de platina.

Apesar de se tomarem estas precauções, o mais seguro é fazer primeiro uma prova *em branco,* isto é, só com o zinco e o acido sulfurico.

Este processo, aliás muito sensivel, não se costuma applicar directamente ás substancias suspeitas, não só porque a presença do alcool, do ether e das substancias organicas em geral, tende a impedir a manifestação do phenomeno, mas especialmente porque indica a existencia do phosphoro quando elle está combinado sob a forma de phosphitos ou de hypophosphitos, que podem ter sido administrados como medicamentos.

Faz-se uso deste processo em seguida á investigação

---

(1) Para evitar uma explosão é necessario, antes de acender o gaz, experimentar com a conhecida prova do tubo de ensaio se já não existe ar no apparelho; se o ensaio indicar a presença do ar, é preciso esperar que elle seja expulso por completo.

pelo processo de Mitscherlich, submettendo á acção do hydrogenio nascente uma parte do precipitado argentico, depois de lavado; se houve phosphorescencia, serve simplesmente como confirmação do resultado obtido, mas, se esta se não tiver produzido, tem então um grande valor, porque é o meio mais sensivel de se reconhecer a existencia do phosphoro nas substancias suspeitas.

Comtudo um caso ha em que este valor se annulla e em que os resultados obtidos, positivos que sejam, não podem indicar de um modo seguro que se trata de um envenenamento pelo phosphoro; é o caso em que as substancias submettidas á analyse estão em putrefacção.

De facto, experiencias realizadas com orgãos de animaes que não tinham morrido envenenados pelo phosphoro, nem tinham sido submettidos a um tratamento phosphorado, mostráram que durante a putrefacção se podem formar productos phosphorados volateis, que possuem a propriedade de dar um precipitado negro com o azotato de prata, e de atravessarem a agua do frasco de condensação sem lhe cederem todo o seu phosphoro.

É devido a isto que naquelle frasco existe a tubuladura lateral em communicação com um tubo de tres bolas contendo soluto de azotato de prata; a precipitação deste reagente indica pois a formação dos taes compostos volateis, e, neste caso, o unico indicio seguro da presença do phosphoro livre nas materias suspeitas é o phenomeno da phosphorescencia (1).

---

(1) Armand Gautier e Draggendorff nunca observáram que aquelles compostos volateis phosphorados fossem luminosos na obscuridade (A. Gautier, obr. cit., pag. 313, nota).

Usos do phosphoro. — O emprego principal do phosphoro consiste no fabrico dos pavios ou acendalhas phosphoricas no qual se gastam annualmente muitos milhares de kilogrammas, em grande parte sob a fórma de phosphoro vermelho.

Emprega-se na preparação do acido phosphorico, na dos phosphetos, na analyse do ar, etc., e em razão da sua acção toxica utiliza-se tambem o phosphoro ordinario para preparar as *pastas phosphoradas* destinadas á destruição dos ratos.

Em medicina é o phosphoro considerado como excitante e aphrodisiaco e tem sido prescripto internamente no tratamento da paralysia, nas nevralgias, no enfraquecimento dos musculos da bexiga e dos orgãos genitaes, na epilepsia, em diversas doenças dos ossos, etc., e externamente como excitante local no rheumatismo, paralysias, etc.

As doses maximas para um adulto são de $0^{g},001$ por dose e de $0^{g},005$ em 24 horas, sendo comtudo necessario haver muita cautela com o uso prolongado do phosphoro (Manquat).

Por varias razões, mas principalmente pelos perigos que apresenta a administração do phosphoro livre, está posto de parte, quasi por completo, o seu emprego em medicina.

Fórmas pharmaceuticas. — Num medicamento em que entre o phosphoro livre, deve ter-se sempre em vista a necessidade da extrema divisão deste elemento; satisfazem a este requisito os dois preparados inscriptos na Pharmacopêa, — *oleo phosphorado* —, servindo tanto para uso interno como para uso externo, e — *pomada phosphorada* — destinada só ao uso externo.

O oleo phosphorado (oleinito de phosphoro, eléoleo de

phosphoro) prepara-se dissolvendo 1 gramma de phosphoro em 100 grammas de oleo de amendoas, préviamente descorado pelo aquecimento em capsula de porcellana, á temperatura de 250°; a dissolução effectua-se num frasco cuja capacidade não seja muito superior ao volume de oleo e só depois de expellido todo o ar se junta o phosphoro rolhando logo o frasco; continua-se a aquecer a 80°, agitando repetidas vezes até á completa saturação.

Este *modus faciendi* explica-se pela grande oxydabilidade do phosphoro; com o fim de impedir a phosphorescencia do producto e portanto a sua oxydação, algumas pharmacopêas, entre as quaes o Codex, fazem entrar na fórmula uma pequena quantidade de ether.

O oleo tem um sabor repugnantissimo, que se póde attenuar com leite, café, rhum e outras bebidas alcoolicas.

A pomada phosphorada (pomada de phosphoro) prepara-se com phosphoro (2 grammas) e banha (98 grammas); introduz-se o phosphoro e a banha em frasco de vidro de bocca larga, que deve conservar-se tapado mas de modo que a rolha não impeça de todo a saída do ar; aquece-se em banho de agua, agitando até á completa solução do phosphoro; fecha-se então completamente o frasco e continua-se a agitar até ao arrefecimento.

É preciso não descurar, em especial, a ultima parte da operação para que a porção do phosphoro que pelo arrefecimento se precipita, fique uniformemente distribuida.

Phosphoro vermelho

(Syn. — Phosphoro insoluvel. Phosphoro amorpho.)

Historia. — O phosphoro vermelho é uma modificação allotropica muito notavel do phosphoro ordinario.

A formação do phosphoro vermelho sob a influencia da luz no vazio ou num gaz inerte, foi observada pela primeira vez em 1800 por Boeckmann; mas esta substancia foi considerada por muito tempo como um oxydo inferior do phosphoro.

Kopp, em 1844, mencionou-a como modificação allotropica do phosphoro, mas a sua verdadeira natureza só foi posta em evidencia em 1845 por Schroetter a quem se deve o processo de preparação usado ainda hoje na industria.

Modos de formação. — O phosphoro vermelho obtém-se:

1.º) — *Pela acção da luz sobre o phosphoro ordinario.*

Á luz directa a transformação é rapida; á luz diffusa é muito lenta: a côr amarello-alambreada, que o phosphoro apresenta vulgarmente, indica já um principio de transformação.

Se o phosphoro estiver no estado sólido, a primeira porção de phosphoro vermelho produzida fórma á superficie uma camada que impede a acção da luz sobre o interior; a transformação é puramente superficial. Se o phosphoro estiver em dissolução, como o phosphoro vermelho é insoluvel nos dissolventes do phosphoro ordinario, depositar-se-ha lentamente a modificação insoluvel, e a transformação poderá ser completa.

2.º) — *Pela acção da electricidade.*

Fazendo passar uma série de faíscas electricas através do vapor do phosphoro, muito rarefeito, fórma-se sobre as paredes do tubo que encerra o phosphoro gazoso, um deposito de phosphoro vermelho.

3.º) — *Pela acção do calor sobre o phosphoro ordinario.*

A transformação do phosphoro ordinario em phosphoro vermelho pela acção do calor foi realizada pela primeira vez por Schroetter em 1845, aquecendo a 250°, durante dez dias, o phosphoro ordinario collocado numa atmosphera de anhydrido carbonico.

Até á temperatura de 200° o phosphoro póde ser aquecido no vazio ou numa atmosphera inerte, sem que tanto o phosphoro liquido como o vapor do phosphoro soffram alteração sensivel.

A 226° a parte liquida começa a transformar-se em phosphoro vermelho; mantendo esta temperatura, só se consegue a transformação completa no fim dum tempo muito longo.

A transformação accelera-se á medida que a temperatura sobe; a 260° realiza-se quasi completamente em oito dias; a 300° passa-se em poucos minutos.

Até proximamente 340° só o phosphoro ordinario liquido se converte em phosphoro vermelho; o vapor do phosphoro só começa a transformar-se áquella temperatura.

A transformação, porém, não é completa; ha producção dum equilibrio chimico variavel com a temperatura.

4.º) — *Por acções chimicas.*

Obtém-se phosphoro vermelho, quando se decompõe pela agua o trichloreto ou o biiodeto de phosphoro.

Aquecendo numa atmosphera de anhydrido carbonico o phosphoro fundido com um fragmento de iode, consegue-se transformar a temperaturas relativamente baixas o

phosphoro ordinario em phosphoro vermelho (Brodie). A transformação começa a 100°, é rapida a 130°, e explosiva a 200°.

Preparação industrial. — Na industria prepara-se o phosphoro vermelho pela acção do calor sobre o phosphoro ordinario. Lançam-se 200 kilogrammas de phosphoro ordinario numa caldeira de ferro fundido, collocada dentro doutra concentrica com ella, que recebe directamente o calor; o intervallo entre as duas é cheio de limalha de ferro, para que a temperatura seja a mais igual possivel em todos os pontos.

A tampa da caldeira interior, fixa por parafusos de pressão, tem uma saliencia conica com um orificio no vertice, destinado a dar saída aos vapores que se produzem no principio da operação, orificio que deve ser bastante estreito para impedir a renovação do ar; é além disso munida de um thermometro, collocado dentro de um tubo metallico, que a atravessa descendo até meio da caldeira.

A operação dura 15 dias. No principio aquece-se lentamente até 100° para eliminar toda a agua introduzida com o phosphoro; depois até 250°, e nos ultimos dois dias eleva-se a temperatura até 280° (1).

---

(1) Como a transformação se effectua sob a pressão atmospherica, é preciso elevar a temperatura muito lentamente para evitar a vaporização do phosphoro, que, a esta pressão, ferve a 278°. Além disso, como a transformação é exothermica, é necessario pelo mesmo motivo, não operar sobre uma grande massa de phosphoro, porque o desenvolvimento de calor seria tal que uma grande parte do phosphoro se vaporizaria, e esta vaporização não deixa de ser perigosa.

Uma pequena porção de phosphoro oxyda-se em presença do ar que, no principio da operação, existe dentro da caldeira, creando uma atmosphera de azote que protege o resto da massa; em virtude desta oxydação uma pequena quantidade de phosphoro arde no orificio durante os primeiros dias.

Terminada a operação, encontra-se phosphoro vermelho sob a fórma duma massa compacta muito dura e adherente ás paredes da caldeira, donde se destaca quebrando-a debaixo d'agua a cinzel e martello; os fragmentos são depois pulverizados tambem debaixo d'agua.

O pó obtido retém uma certa quantidade de phosphoro ordinario que o tornaria inflammavel ao ar; priva-se delle lavando-o com um soluto diluido de soda, que transforma o phosphoro ordinario em hypophosphito de sodio, desenvolvendo hydrogenio phosphorado. O phosphoro vermelho, que fica inalterado, lava-se com agua até o desembaraçar completamente da soda, e finalmente sécca-se a temperatura baixa.

Propriedades physicas. — Sob esta modificação allotropica, o phosphoro é solido, opaco, de côr vermelha, inodoro, duro, quebradiço e pulverizavel.

Até ha poucos annos era considerado *amorpho;* Retgers porém, mostrou que o pó do phosphoro vermelho era crystallino. E como esta variedade crystalliza no systema hexagonal, deve concluir-se que o phosphoro é uma substancia dimorpha.

Quem primeiro obteve crystaes nitidos do phosphoro vermelho foi Hittorf (1865), aquecendo-o com chumbo metallico, á temperatura do rubro, num tubo de vidro privado de ar, e tratando a massa depois de fria pelo acido azotico

fraco; o chumbo dissolve-se deixando inatacados os crystaes de phosphoro vermelho (1).

Troost e Hautefeuille obtiveram-no crystallizado operando a transformação do phosphoro ordinario a 580°.

De qualquer destes modos obtêem-se crystaes rhomboédricos, de côr negra pela reflexão, vermelho-rubim por transparencia, e de aspecto metallico. Esses crystaes foram durante algum tempo considerados como constituidos por uma terceira variedade de phosphoro, o *phosphoro metallico* de Hittorf.

A densidade do phosphoro vermelho, sempre superior á do phosphoro ordinario, depende da temperatura a que foi preparado, da qual depende tambem o tom da côr do phosphoro vermelho. Obtido a 240° tem uma densidade igual a 1,96; a densidade da variedade crystallizada obtida a 580°, é de 2,34.

O phosphoro vermelho funde a 580° e só começa a produzir lentamente vapores acima da temperatura de 260°.

Pela acção do calor e acima de 260° o phosphoro vermelho vaporiza-se convertendo-se parcialmente em phosphoro ordinario; esta transformação dá-se sem que se possa observar a fusão do phosphoro vermelho quando se opera a temperaturas inferiores a 580°.

Numa atmosphera limitada, e num recinto cujas paredes estejam todas á mesma temperatura, a transformação é limitada, e cessa quando a tensão do vapor é igual á *tensão da transformação* do phosphoro ordinario em phosphoro vermelho, á mesma temperatura.

---

(1) Parece que Hittorf obteve tambem o phosphoro vermelho crystallizado, mas em menor quantidade, aquecendo-o a 530° isoladamente em tubo de vidro privado de ar (*Diccionario* de Wurtz).

A transformação é pelo contrario completa, quando se opéra em atmosphera illimitada (caso em que o phenomeno é uma destillação lenta), ou ainda operando em atmosphera limitada mas em presença duma parede fria, ou duma substancia que absorva o phosphoro ordinario á medida da sua producção.

O phosphoro vermelho é insoluvel no sulfureto de carbono e em todos os dissolventes do phosphoro ordinario.

Propriedades chimicas. — As propriedades chimicas do phosphoro vermelho são as mesmas do phosphoro ordinario, mas com a differença de se manifestarem com uma energia muito menor: as reacções que são violentas com a variedade soluvel, são de ordinario moderadas quando se emprega a variedade insoluvel, e mesmo muitas vezes precisam, para se darem, uma consideravel elevação de temperatura (1).

Á temperatura ordinaria não se oxyda ao ar secco: a esta temperatura e ao ar humido oxyda-se muito lentamente sem manifestar o phenomeno da phosphorescencia; arde no ar sómente a 260°.

Não é atacado pelas soluções alcalinas fracas nem pelo acido azotico diluído; só reage com este acido quando concentrado e sob a influencia do calor. Combina-se directamente com o chloro, bromo e iode, mas sem producção de luz e só depois de leve aquecimento.

Não tem acção sobre o enxofre, mesmo quando este

---

(1) Resulta isto do facto da transformação do phosphoro ordinario em phosphoro vermelho ser acompanhada de grande desenvolvimento de calor.

corpo está em fusão; a combinação effectua-se proximamente a 230°.

Apesar da sua energia chimica ser muito fraca em relação á do phosphoro ordinario, é comtudo atacado muito vivamente pelos oxydantes energicos; uma mistura de phosphoro vermelho e de chlorato de potassio detona com violencia pelo choque, e arde esfregando-a sobre o bioxydo de chumbo.

Emquanto o phosphoro ordinario é um veneno violentissimo, o phosphoro vermelho, *quando bem puro*, é completamente inoffensivo.

Demonstra-se que as duas variedades de phosphoro são a mesma substancia elementar, porque — 1.° um pêso dado de uma variedade converte-se integralmente, sem augmento nem deminuição de pêso, na outra variedade; — 2.° pêsos iguaes das duas variedades produzem quando oxydadas pelo acido azotico pêsos iguaes de acido phosphorico.

Impurêzas, purificação. — O phosphoro vermelho do commercio contém quasi sempre algum phosphoro ordinario e seus productos de oxydação, especialmente acido phosphoroso: o phosphoro vermelho assim impuro apresenta-se ordinariamente humido, porque aquelles productos oxygenados são muito deliquescentes.

Purifica-se facilmente pulverizando-o debaixo d'agua e seccando o pó ao ar entre papel de filtro, ou, melhor, lavando-o repetidas vezes com sulfureto de carbono até que este solvente não deixe residuo de evaporação. Póde ainda purificar-se pelo processo usado na purificação industrial do phosphoro vermelho.

Conservação. — Conserva-se em frascos bem rolhados

para evitar a acção do ar humido, que o oxyda ainda que lentamente.

Caracteres analyticos. — O exame das propriedades physicas é mais que sufficiente para caracterizar esta variedade quando se sabe que se trata do elemento *phosphoro*.

As reacções indicadas a pag. 46 permittem saber se a substancia de que se trata é phosphoro, e a primeira dellas (a do chloro gazoso) serve para caracterizar nitidamente a variedade.

O phosphoro vermelho ainda se póde reconhecer porque aquecido num pequeno tubo de vidro, fechado numa das extremidades, produz vapores que se condensam dando gottas de phosphoro ordinario.

Usos. — O phosphoro vermelho não tem emprego em medicina por ser inerte. Usa-se nos laboratorios na preparação de varios compostos phosphorados em virtude de serem as reacções mais regulares e menos perigosas do que as correspondentes ao phosphoro ordinario.

O seu consumo maior é no fabrico dos pavios phosphoricos, que, preparados com esta variedade, têem a grande vantagem de não serem venenosos.

CAPITULO II

COMPOSTOS INORGANICOS DO PHOSPHORO

A) COMPOSTOS BINARIOS NÃO OXYGENADOS DO PHOSPHORO

Dentre os numerosos compostos binarios não oxygenados do phosphoro, trataremos sómente do *phospheto de zinco*, por ser o unico desta classe usado em medicina. Alguns ha, comtudo, que, não tendo applicações therapeuticas directas, servem para a preparação doutros compostos phosphorados directamente applicaveis; esses serão descriptos resumidamente quando delles se fizer menção.

Phospheto de zinco

$Zn_3P_2 = 257$

Historia. — O phospheto de zinco foi descoberto por Margraff, em 1740, e depois estudado principalmente por Pierre Vigier.

Preparação (1). — Para preparar o phospheto de zinco

---

(1) O processo actualmente empregado é uma modificação feita ao primitivo processo de Vigier por uma commissão da *Société de Pharmacie* com o fim de obter um rendimento maior.

introduz-se numa retorta tubulada, de grés, zinco granulado e puro, de modo a occupar sómente a quarta parte da sua capacidade; colloca-se a retorta num forno, e faz-se entrar pelo seu collo uma corrente de gaz carbonico secco, que, depois de atravessar a retorta, sairá pela tubuladura resguardada por uma tampa de cadinho de modo que não fique completamente tapado o seu orificio.

Quando o zinco está em ebullição, projectam-se successivamente pela tubuladura pequenos fragmentos de phosphoro préviamente seccos; é necessario depois de cada projecção tapar immediatamente o orificio da tubuladura para evitar a perda do phosphoro.

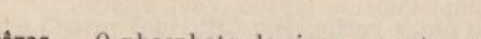
De quando em quando quebra-se a crusta do phospheto de zinco já formado, para pôr uma nova camada de metal em contacto com o phosphoro; conduzindo a operação de maneira a ficar no fim uma certa quantidade de zinco livre, que se separa, o melhor possivel, do phospheto formado, obrigando-o a reunir-se no fundo da retorta por uma elevação rapida de temperatura. Depois de resfriado o producto pulveriza-se finalmente para separar o phospheto, que é friavel, do zinco não atacado.

Propriedades. — O phospheto de zinco crystalliza em agulhas prismaticas do systema orthorhombico, de fractura vitrea e brilho metallico. A sua densidade é 4,72. É muito friavel e pulveriza-se com facilidade; o seu pó é cinzento escuro e quando recente tem o cheiro alliáceo caracteristico do hydrogenio phosphorado.

Aquecido fóra do contacto do ar, funde-se e volatiliza-se completamente; é sensivelmente inalteravel a frio, mas quando aquecido em presença do ar, transforma-se em phosphato de zinco.

Os acidos chlorhydrico, sulfurico e lactico e a agua de-

compõem o phospheto de zinco com desenvolvimento de hydrogenio phosphorado gazoso:



$$Zn_3P_2 + 6HCl = 2PH_3 + 3ZnCl_2.$$

O acido azotico dissolve-o, oxydando-o.

Impurêzas. — O phospheto de zinco encontra-se muitas vezes misturado com zinco pulverizado.

Ensaio. — 1g,171 de phospheto de zinco tratado pelo acido chlorhydrico diluído produz cêrca de 200 cent. cubicos de hydrogenio phosphorado, que deve ser completamente absorvido por uma solução concentrada de sulfato de cobre.

Se a absorpção não for completa, o phospheto está inquinado com zinco metallico, porque o hydrogenio ordinario não é absorvido pelo sulfato de cobre.

Usos. — O phospheto de zinco emprega-se em medicina em logar do phosphoro.

As suas propriedades therapeuticas são sensivelmente identicas á do phosphoro livre, e tem sobre este corpo a grande vantagem de ser inalteravel.

O phospheto de zinco actua pelo hydrogenio phosphorado, produzido na sua decomposição pelo acido chlorhydrico do estomago.

Segundo Vigier, o phosphoro existente nesta combinação hydrogenada tem uma actividade igual á metade da que possue o phosphoro quando livre; resulta disto que 8 milligrammas de phospheto de zinco, apesar de conterem 2 milligrammas de phosphoro, actuam como se contivessem só 1 milligramma.

Por experiencias feitas em animaes, concluiram Vigier e Curie que o phospheto de zinco deve ser toxico para o homem na dose de 1 gramma a 1,50 grammas.

Administra-se em pilulas contendo cada uma $0^g,008$ o que corresponde a $0^g,001$ de phosphoro activo.

B) ANHYDRIDOS E OXACIDOS DO PHOSPHORO

Indicamos no seguinte quadro os oxacidos do phosphoro e os anhydridos correspondentes.

Acidos	Anhydridos
Acido hypophosphoroso, H_3PO_2	Anhydrido desconhecido
Acido phosphoroso, H_3PO_3	Anhydrido phosphoroso, P_2O_3 (1)
Acido pyrophosphoroso, $H_4P_2O_5$ (anhyd. parcial do preced.)	
Acido hypophosphorico, $H_4P_2O_6$	Anhydrido hypophosphorico, P_2O_4
Acido orthophosphorico, H_3PO_4	Anhydrido phosphorico, P_2O_5 (1)
Acido metaphosphorico, HPO_3 (anhyd. parcial do preced.)	
Acido pyrophosphorico, $H_4P_2O_7$ (anhyd. parcial do preced.)	

(1) As formulas moleculares dos anhydridos phosphoroso e phosphorico, deduzidas das densidades de vapor, são, respectivamente, P_4O_6 e P_4O_{10}, que não se usam, porque as formulas mais simples P_2O_3 e P_2O_5 traduzem bem as propriedades chimicas dos corpos que representam.

Alem dos anhydridos mencionados, existe ainda um composto de phosphoro e oxygenio, o *suboxydo de phosphoro* (tetartoxydo de phosphoro) P_4O, substancia amorpha de côr alaranjada, que se obtém aquecendo a 100° o oxychloreto de phosphoro com o zinco ou o aluminio, ou expondo ao ar humido uma solução de phosphoro no trichloreto de phosphoro.

Gautier e Charpy (obr. cit.) mencionam como producto da acção do trichloreto de phosphoro sobre o acido phosphoroso, o oxydo P_2O, amarello-claro, a que chamam *oxydo phosphoroso* (hemioxydo de phosphoro), mas em mais nenhum livro de chimica encontrámos menção desta substancia.

Acido hypophosphoroso

$$H_3PO_2 = 66$$

O acido hypophosphoroso, descoberto por Dulong, prepara-se decompondo pelo acido sulfurico o hypophosphito de baryo em solução aquosa:

$$BaH_4(PO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2H_3PO_2 \quad (1).$$

Filtra-se e evapora-se o liquido sem exceder a temperatura de 140°; o acido xaroposo assim obtido póde fa-

(1) O hypophosphito de baryo é um sal crystallizado, soluvel na agua, e que se obtém economicamente aquecendo o phosphoro com sulfureto de baryo em presença da agua.

zer-se crystallizar deixando-o arrefecer ao ar secco, a alguns graus abaixo de zero.

O acido hypophosphoroso crystallizado funde a 17°, dando um liquido que se conserva facilmente em superfusão. É decomposto pelo calor em acido phosphorico e hydrogenio phosphorado gazoso e puro (1):

$$2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3.$$

O acido hypophosphoroso oxyda-se muito facilmente transformando-se em acido phosphorico, sendo por isso um poderoso reductor: reduz os saes de ouro, prata e mercurio com deposito dos metaes livres; reduz a quente os acidos sulfuroso e sulfurico com deposito de enxofre; reduz a quente o sulfato de cobre dando um precipitado vermelho de *hydreto de cobre* Cu_2H_2 (Wurtz):

$$2CuSO_4 + 4H_3PO_2 + H_2O = Cu_2H_2 + 3H_3PO_3 + H_3PO_4 + 2SO_2,$$

reacção muito importante para o distinguir do acido phosphoroso que é um reductor quasi tão energico como elle.

O acido hypophosphoroso em presença do hydrogenio nascente produz hydrogenio phosphorado, que communica côr verde á chamma do hydrogenio ordinario, propriedade que se utiliza na analyse toxicologica do phosphoro.

O acido hypophosphoroso é um acido monobasico, ape-

---

(1) Ha tres combinações do phosphoro com o hydrogenio: o hydrogenio phosphorado gazoso PH_3, o hydrogenio phosphorado liquido P_2H_4 e o hydrogenio phosphorado solido P_4H_2; o primeiro, quando puro, não é expontaneamente inflammavel ao ar, mas adquire esta propriedade quando misturado com hydrogenio phosphorado liquido.

sar de conter na sua molecula tres atomos de hydrogenio; a sua fórmula de constituição

$$O = P \begin{cases} OH \\ H \\ H \end{cases}$$

exprime esta propriedade.

Anhydrido phosphoroso

(Syn. — Trihemioxydo de phosphoro. Trioxydo de phosphoro.)

$P_2O_3 = 110$ ou antes $P_4O_6 = 220$

É o producto da combustão lenta do phosphoro no ar secco. Obtém-se fazendo passar uma corrente rapida de ar secco sobre phosphoro contido num tubo de vidro levemente aquecido: o phosphoro inflamma-se e o anhydrido vai condensar-se num frasco bem secco.

É necessario que a corrente de ar seja rapida para que o anhydrido, arrefecendo bruscamente, não soffra uma oxydação maior que o transformaria em anhydrido phosphorico.

O anhydrido phosphoroso é um corpo branco nevoso; funde a 22° e destilla sem alteração a 173° (ao abrigo do ar). É muito ávido de agua na qual se dissolve lentamente transformando-se em acido phosphoroso.

Aquecido ao ar transforma-se em anhydrido phosphorico; submettido á temperatura de 440°, em tubo fechado, decompõe-se em phosphoro vermelho e anhydrido hypophosphorico que se condensa nas partes frias do tubo:

$$8P_2O_3 = P_4 + 6P_2O_4.$$

É decomposto lentamente pela luz em anhydrido phosphorico e phosphoro.

Acido phosphoroso

$$H_3PO_3 = 82$$

O acido phosphoroso, descoberto por Davy, produz-se juntamente com os acidos phosphorico e hypophosphorico na oxydação lenta do phosphoro, ao ar humido e á temperatura ordinaria. Prepara-se decompondo pela agua o trichloreto de phosphoro (1):

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Evapora-se lentamente a solução até que o thermometro marque 180°: o acido chlorhydrico e a agua eliminam-se, e, pelo resfriamento, o acido phosphoroso crystalliza.

---

(1) O phosphoro une-se directamente ao chloro formando o trichloreto de phosphoro PCl_3 e o pentachloreto de phosphoro PCl_5. Prepara-se o trichloreto fazendo passar uma corrente de chloro secco sobre phosphoro vermelho levemente aquecido em uma retorta tubulada e condensando o producto da reacção num recipiente frio; fórma-se tambem o pentachloreto que se elimina deixando o producto em contacto por algum tempo com phosphoro ordinario e destillando em seguida.

O trichloreto de phosphoro é um liquido incolor, de cheiro picante e que produz ao ar humido fumos espessos devidos á sua transformação em acidos chlorhydrico e phosphoroso, ao contacto com a agua.

O acido phosphoroso crystallizado funde a 70°; é muito soluvel na agua e deliquescente.

Decompõe-se pela acção do calor em acido phosphorico e hydrogenio phosphorado gazoso não expontaneamente inflammavel:

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3.$$

É muito oxydavel, transformando-se em acido phosphorico, pelo que é um energico reductor: reduz os saes de ouro, prata e mercurio, mas *não os de cobre* (o que o distingue do acido hypophosphoroso); reduz a quente o acido sulfuroso com deposito de enxofre.

O hydrogenio nascente tem sobre o acido phosphoroso uma acção analoga á que exerce sobre o acido hypophosphoroso.

O acido phosphoroso em presença das bases mineraes comporta-se como acido bibasico; mas ha *esteres* (saes de radicaes alcoolicos) derivados do acido phosphoroso tribasico.

Póde-se explicar isto admittindo a existencia de dois isómeros ou de duas formulas tautómeras:

$$O{=}P\begin{cases}OH\\OH\\H\end{cases} \quad e \quad P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$

A primeira daria origem aos saes metallicos, a segunda aos esteres.

Acido pyrophosphoroso

$H_4P_2O_5 = 146$

Este acido, que é um anhydrido parcial do acido phosphoroso, obtém-se decompondo o pyrophosphito de baryo pelo acido sulfurico.

É muito instavel; não se póde conservar, passando depois de algumas horas a acido phosphoroso.

Os pyrophosphitos dos metaes alcalinos produzem-se quando se aquecem no vazio os correspondentes phosphitos acidos.

Anhydrido hypophosphorico

(Syn. — Tetroxydo de phosphoro. Tetrahemioxydo de phosphoro.)

$P_2O_4 = 126$

O anhydrido hypophosphorico, obtido na decomposição do anhydrido phosphoroso pelo calor (vid. anhydrido phosphoroso), apresenta-se em crystaes transparentes muito deliquescentes, que se hydratam produzindo acido hypophosphorico (Gautier e Charpy).

Acido hypophosphorico

$H_4P_2O_6 = 162$

O acido hypophosphorico foi extrahido por Salzer do liquido acido resultante da oxydação lenta do phosphoro ao

ar humido, onde se encontra misturado com os acidos phosphoroso e phosphorico.

Este liquido, a que Pelletier deu o nome de *acido phosphatico*, foi primeiramente considerado como um acido especial e depois como uma mistura de acidos phosphoroso e phosphorico. Prepara-se decompondo a frio o hypophosphato acido de baryo pelo acido sulfurico diluido (1):

$$BaH_2P_2O_6 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_4P_2O_6;$$

concentrando no vazio a solução depois de filtrada, obtém-se o acido hypophosphorico, crystalizado com duas moleculas de agua.

Os crystaes de acido hypophosphorico mantidos durante algum tempo no vazio perdem a agua de crystallização dando um pó crystallino.

O acido hypophosphorico hydratado desdobra-se a 70° em acidos phosphoroso e phosphorico; as suas soluções quando diluidas são muito estaveis.

Ao contrario dos acidos hypophosphoroso e phosphoroso não reduz os saes de prata, nem os de ouro e de mercurio; dá com o azotato de prata um precipitado branco (o que o distingue do acido phosphorico).

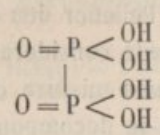
A sua reacção caracteristica é precipitar uma solução saturada e fria de acetato de sodio-

---

(1) O hypophosphato acido de baryo obtém-se por dupla decomposição, a quente, entre o chloreto de baryo e o hypophosphato acido de sodio $Na_2H_2P_2O_6$.

Este extráhe-se do *acido phosphatico* neutralizando-o a quente por carbonato de sodio: o hypophosphato de sodio, pouco soluvel, crystalliza pelo arrefecimento separando-se assim do phosphito e do phosphato de sodio formados na mesma reacção.

O acido hypophosphorico é tetrabasico; a sua formula de constituição é:



(1)

Anhydrido phosphorico

(Syn. — Pentahemioxydo de phosphoro. Pentoxydo de phosphoro.)

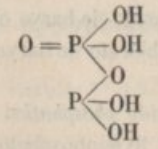
$P_2O_5 = 142$ ou antes $P_4O_{10} = 284$

O anhydrido phosphorico obtém-se queimando o phosphoro no ar perfeitamente secco.

Para o preparar em pequenas quantidades colloca-se um pequeno cadinho, contendo um bocado de phosphoro inflammado, debaixo duma campanula assente sobre uma placa de vidro despolido, tendo o cuidado de seccar previamente o ar da campanula por meio do acido sulfurico; o anhydrido phosphorico produzido deposita-se sobre a placa de vidro e sobre as paredes da campanula, e, terminada a combustão, deve immediatamente ser guardado num frasco bem secco.

---

(1) Segundo Istrati (obr. cit.) a sua formula de constituição é:



que traduz o facto de se decompor em acidos phosphoroso e phosphorico.

Na industria prepara-se de um modo continuo queimando o phosphoro dentro dum cylindro de ferro, terminado na parte inferior por um funil, cujo collo se ajusta ao gargalo dum frasco bem secco, e tapado na parte superior por uma tampa munida dum tubo cylindrico de pequeno diametro e aberto.

O phosphoro inflammado introduz-se por meio de pequenas colheres de ferro de cabo comprido, que penetram no cylindro por uma abertura lateral.

O anhydrido phosphorico é um corpo branco, flocoso, que parece existir sob tres estados differentes: *crystallizado*, volatil a cerca de 250°; *amorpho*, muito menos volatil; e *vitreo*, sensivelmente fixo.

A variedade vitrea fórma-se á temperatura do rubro (Hautefeuille e Perrey); a variedade amorpha, que constitue a maior parte do producto commercial, parece ser devida á polymerisação, a 450°, da variedade crystallizada.

O anhydrido phosphorico é extremamente avido de agua; exposto ao ar absorve quasi instantaneamente a humidade atmospherica convertendo-se num liquido xaroposo e amarellado. É o mais energico dos deshydratantes e como tal muito empregado nos laboratorios; quando se projectam os flocos de anhydrido phosphorico em agua destillada e fria, ouve-se um ruido semilhante ao de um ferro em braza quando mergulhado na agua, tal é a energia da combinação do anhydrido phosphorico com a agua.

Dessa combinação podem resultar tres acidos diversos, segundo as quantidades relativas de anhydrido e de agua, e a temperatura a que se dá a combinação; a saber:

$P_2O_5 + H_2O$ (a frio) $= 2HPO_3$ (acido metaphosphorico)
$P_2O_5 + 2H_2O$ (a frio) $= H_4P_2O_7$ (acido pyrophosphorico)
$P_2O_5 + 3H_2O$ (a quente) $= 2H_3PO_4$ (acido orthophosphorico)

Estes tres compostos, que foram primeiro considerados como hydratos, representam acidos verdadeiramente distinctos; mesmo em dissolução na agua possue cada um delles propriedades particulares, que podem servir para o caracterizar distinguindo-o nitidamente de cada um dos outros dois.

Acido orthophosphorico

(Syn. — Acido phosphorico. Acido phosphorico ordinario. Acido phosphorico tribasico. Acido phosphorico trihydratado.)

$$H_3PO_4 = 98$$

Historia. — O acido phosphorico, entrevisto por Boyle em 1681, foi considerado por Stahl, Hoffmann e Boerhave como um composto não phosphorado.

Marggraf descreveu-o como um acido especial, e Lavoisier, em 1774, demonstrou que era um composto oxygenado do phosphoro.

Graham, em 1833, estabeleceu as differenças entre os acidos ortho, meta e pyrophosphoricos e mostrou a relação que existe, para cada um dos tres acidos, entre a agua e o anhydrido phosphorico.

Estado natural. — O acido phosphorico não existe livre em a natureza, mas sim em combinação, principalmente sob a forma de phosphatos (vid. pag. 16).

Preparação. — I. *Processos de laboratorio.*

1.º O processo classico da preparação do acido phos-

phorico nos laboratorios, e usado antigamente na industria, consiste em fazer actuar o acido azotico diluido (densidade de 1,15 a 1,3) sobre o phosphoro vermelho.

Opera-se do seguinte modo:

Numa retorta de vidro, munida de tubuladura com rolha esmerilhada, introduz-se o phosphoro vermelho (1 parte) em pequenos fragmentos, e o acido azotico diluido (10 a 12 partes); rolha-se a retorta e põe-se em communicação com um balão de vidro de longo collo, resfriado por um fio de agua.

Aquece-se moderadamente a retorta por meio de um banho de areia: o phosphoro é atacado, e uma parte do acido azotico destilla e condensa-se no recipiente (1).

Quando o phosphoro está completamente dissolvido, deita-se na retorta o acido azotico, recolhido no recipiente, e destilla-se novamente.

Terminada a destillação, retira-se o liquido da retorta e concentra-se numa capsula (2), até marcar 1,88 no densimetro havendo a precaução de não exceder a temperatura de 180° (3).

---

(1) Para que os vapores do acido azotico não condensado possam sair do balão, não deve o collo deste ajustar-se perfeitamente ao collo da retorta. Quando se usar de um balão provido de tubuladura tapa-se esta por meio de um funil, devendo neste caso a retorta adaptar-se perfeitamente ao balão. Empregando o phosphoro vermelho não é indispensavel que a retorta seja tubulada; o que é preciso evitar sempre é o emprego de rolhas atacaveis pelo acido azotico.

(2) A capsula em que se faz esta concentração deve ser de platina, porque o acido phosphorico ataca o vidro e a porcellana, tornando-se assim impuro.

(3) O acido phosphorico transforma-se a 200° em acido pyrophosphorico, e ao rubro converte-se em acido metaphosphorico.

Obtém-se assim um liquido xaroposo (*acido phosphorico crystallizavel*), que crystalliza ao fim dum certo tempo.

Na primeira parte da operação o phosphoro é oxydado convertendo-se em acidos phosphorico e phosphoroso, com producção de vapores rutilantes:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 2H_3PO_4 + H_3PO_3 + 4NO + NO_2.$$

A reacção é muito complicada e esta equação só a representa de um modo approximado.

Para completar a transformação do acido phosphoroso em acido phosphorico é que se lança novamente na retorta o acido azotico condensado no recipiente.

A oxydação do acido phosphoroso produz muitas vezes um desenvolvimento subito de vapores nitrosos capaz de determinar a ruptura do apparelho; para evitar este perigo aquece-se muito levemente na segunda parte da operação.

Em vez do apparelho destillatorio, póde usar-se um balão munido de refrigerante de refluxo, que faz cair continuamente sobre o phosphoro o acido azotico condensado.

Podia empregar-se o phosphoro ordinario em vez do vermelho, mas a reacção seria muito violenta e poderia até mesmo ser perigosa, caso se não operasse com precaução.

A Pharmacopêa não obriga o pharmaceutico a preparar o acido phosphorico, mas indica este processo como sendo o industrial.

2.º — Dissolve-se o anhydrido phosphorico em agua, junta-se á solução um pouco de acido azotico, e ferve-se para transformar os compostos phosphorosos e os acidos meta e pyrophosphoricos em acido phosphorico; concentra-se finalmente para eliminar o excesso do acido azotico.

3.º — Decompondo o pentachloreto de phosphoro pela agua; fervendo o liquido para expulsar o acido chlorhy-

drico formado, e concentrando numa capsula de platina o acido phosphorico produzido:

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl. \quad (1)$$

4.º — Decompondo o phosphato de chumbo puro e em suspensão na agua por uma corrente de hydrogenio sulfurado:

$$Pb_3(PO_4)_2 + 3H_2S = 2H_3PO_4 + 3PbS.$$

Filtra-se o liquido para separar o sulfureto de chumbo e concentra-se em capsula de platina.

Em logar do phosphato de chumbo póde empregar-se o phosphato de baryo puro, que se decompõe pelo acido sulfurico:

$$Ba_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3BaSO_4 + 2H_3PO_4. \quad (2)$$

---

(1) Por analogia com a acção da agua sobre o trichloreto de phosphoro e outros chloretos metalloidicos é provavel que se forme primeiro *acido phosphorico normal* $P(OH)_5$, que por deshydratação passa em seguida a *acido orthophosphorico*.

O pentachloreto de phosphoro é um corpo solido, amarello claro, de cheiro desagradavel e que irrita vivamente a mucosa dos olhos.

Em presença de uma pequena quantidade de agua transforma-se em oxychloreto de phosphoro:

$$PCl_5 + H_2O = PCl_3O + 2HCl:$$

se a agua é em proporção maior, o oxychloreto decompõe-se por sua vez:

$$PCl_3O + 3H_2O = 4H_3PO_4 + 3HCl.$$

Prepara-se o pentachloreto de phosphoro pelo processo indicado para o trichloreto com a differença de se prolongar a acção do chloro até que a massa se torne completamente solida.

(2) Os phosphatos de chumbo e de baryo obteem-se puros, pre

5.º — Póde preparar-se o acido phosphorico *puro*, extrahindo-o da cinza de ossos ou dos phosphatos naturaes, pelo processo indicado em 1891 por Nicolas.

Este processo consiste em deitar a pouco e pouco, e agitando constantemente, o phosphato sobre a mistura em partes iguaes de acido fluorhydrico e agua, contida numa capsula de chumbo ou de platina:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6HFl = 3CaFl_2 + 2H_3PO_4.$$

Terminada a reacção violenta que se dá no principio, digere-se a mistura por algumas horas, juntando agua em substituição da que se evapora; elimina-se pelo aquecimento o excesso de acido fluorhydrico, decanta-se e filtra-se para separar o fluoreto de calcio que é insoluvel, e finalmente concentra-se o acido phosphorico pela evaporação em capsula de platina.

II. — *Processos industriaes.* — 1.º — O processo geralmente seguido pela industria consiste em decompor o phosphato tricalcico dos ossos, ou o phosphato dicalcico derivado deste, por meio do acido sulfurico, separando em seguida por filtração o sulfato de calcio simultaneamente formado.

O acido obtido por este processo não é puro; contém

---

cipitando um soluto de phosphato de sodio pelo acetato de chumbo ou pelo chloreto de baryo, e lavando os precipitados com agua quente. Podem tambem obter-se á custa do phosphato tricalcico, dissolvendo-o na menor quantidade possivel de qualquer dos acidos chlorhydrico, azotico ou sulfurico *puros*: o phosphato monocalcico que se forma é depois transformado em phosphatos de chumbo ou de baryo.

um pouco de sulfato de calcio e de phosphato monocalcico, e tambem acido arsenico proveniente do acido sulfurico empregado (Vid. preparação do phosphoro pelo processo Coignet, pag. 31).

2.º — Industrialmente tambem se prepara o acido phosphorico transformando primeiro o phosphato dos ossos em phosphatos de chumbo ou de baryo, e decompondo depois estes respectivamente pelo gaz sulfhydrico ou pelo acido sulfurico, como já foi indicado.

O acido phosphorico assim preparado não contém sulfato de calcio nem phosphato monocalcico, mas póde conter acido arsenico se o acido sulfurico empregado não fôr puro.

Propriedades physicas. — O acido phosphorico ou se apresenta em massas translucidas, ou crystallizado em prismas orthorhombicos, transparentes, incolores, fusiveis a 41°, de densidade igual a 1,88.

É deliquescente e muito soluvel na agua; as suas soluções manifestam o phenomeno da supersaturação.

Quando se evapora a sua solução até marcar 1,88 no densimetro (acido phosphorico crystallizavel), isto é, quando se tem eliminado toda a agua, o acido phosphorico crystalliza, mas só lentamente e se estiver ao abrigo da humidade.

Para o obrigar a crystallizar rapidamente é necessario fazer cessar a supersaturação por meio dum pequeno crystal que se introduz na solução; conforme a temperatura, a concentração e a natureza do crystal, assim se obtêem crystaes do acido anhydro H_3PO_4 ou seu hydrato $H_3PO_4 + {}^1/_2H_2O$, em prismas orthorhombicos, lamellosos, fusiveis a 27° (Joly).

Propriedades chimicas. — O acido phosphorico póde ser aquecido até 160° sem se decompor, mas, acima desta

temperatura começa a perder a agua e, a 213°, transforma-se completamente em acido pyrophosphorico:

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O,$$

que, por sua vez, se transforma em acido metaphosphorico quando se aquece ao rubro:

$$H_4P_2O_7 = 2HPO_3 + H_2O.$$

Como o acido metaphosphorico é indecomponivel pelo calor, não se póde assim tirar toda a agua ao acido phosphorico e convertê-lo no seu anhydrido.

O acido phosphorico é um acido forte; quando concentrado, desorganiza os tecidos e ataca o vidro e a porcellana.

Não é reductor, não precipita pelo acetato de sodio em solução saturada, não coagula a albumina e não precipita pelo chloreto luteo-cobaltico, o que respectivamente o distingue dos acidos phosphoroso e hypophosphoroso, do acido hypophosphorico, do acido metaphosphorico e do acido pyrophosphorico.

O acido phosphorico tem propriedades causticas energicas, mas muito mais fracas do que as dos acidos sulfurico, azotico e chlorhydrico: comtudo, introduzido no estomago, puro ou em solução muito concentrada, determina a morte com os symptomas duma *gastro-enterite* intensa; a injecção intravenosa deste acido determina a morte provocando coagulações sanguineas (Manquat, obr. cit.) Quando diluído póde dar-se em doses elevadas sem produzir phenomenos de intoxicação.

O acido phosphorico é um acido tribasico (Graham), mas sob o ponto de vista da sua saturação pelas bases

alcalinas, a substituição successiva dos três hydrogenios basicos faz-se com desigual desenvolvimento de calor.

Os valores thermicos da neutralização do acido phosphorico pela soda são os seguintes:

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O + \overset{Cal}{14,7}$$

$$NaH_2PO_4 + NaOH = Na_2HPO_4 + H_2O + \overset{Cal}{11,6}$$

$$Na_2HPO_4 + NaOH = Na_3PO_4 + H_2O + \overset{Cal}{7,3}.$$

O acido phosphorico é pois uma vez acido forte pelo primeiro dos seus atomos de hydrogenio; uma vez acido medio pelo segundo destes atomos; e uma vez acido fraco pelo terceiro.

O comportamento dos saes sodicos formados a respeito dos *indicadores* còrados varia com o reagente que se empregar: o phosphato monosodico é neutro á helianthina (alaranjado de methylo) e acido ao tornesol e á phenolphtaleína; o phosphato disodico é neutro á phenolphtaleína e alcalino aos outros dois indicadores; o phosphato trisodico é alcalino a todos tres.

A neutralidade ao tornesol corresponde a *uma molecula e meia* de soda, o que dá em resultado ser o phosphato monosodico fracamente acido com este reagente, o disodico levemente alcalino e o trisodico fortemente alcalino: o mesmo se dá com os outros phosphatos alcalinos. Apesar destes factos, experiencias ha que mostram que a formula de constituição do acido phosphorico é a seguinte:

$$O = P \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

Impurêzas. — O acido phosphorico póde conter como impurêzas por defeito de preparação: acidos phosphoroso, pyrophosphorico, metaphosphorico, azotico, chlorhydrico e sulfurico, arsenio, chumbo e outras substancias fixas (estas ultimas por defeito de preparação e falsificação).

O reconhecimento da presença do acido phosphoroso, vulgar no acido phosphorico preparado pelo processo classico, é muito importante por ser aquelle acido muito venenoso.

Ensaio. — *O acido phosphoroso* reconhece-se aquecendo o acido suspeito com uma solução de acido sulfuroso: produz-se hydrogenio sulfurado e um deposito de enxofre (Woehler).

Póde ainda reconhecer-se a presença desta impurêza, pela propriedade que communica ao acido phosphorico de, a quente, reduzir os saes de prata e de mercurio, e descorar o soluto de permanganato de potassio.

Estes dois ultimos ensaios só têem valor positivo quando não houver presente o arsenio no estado de acido arsenioso.

O *acido pyrophosphorico* reconhece-se pelo precipitado de côr amarello-avermelhada clara, que o acido suspeito produz com o chloreto luteo-cobaltico, ou ainda pelo precipitado branco de pyrophosphato de magnesio, que se fórma quando se leva á ebullição o acido a analysar, préviamente addicionado dum excesso de chloretos de magnesio e de ammonio, e de acido azotico (1).

---

(1) A reacção indicada em alguns livros para reconhecer a presença do acido pyrophosphorico no acido phosphorico, e que consiste em tratar o acido suspeito, depois de neutralizado, pelo azotato

O *acido metaphosphorico* reconhece-se pela propriedade que communica ao acido phosphorico, de coagular a albumina, e por dar com o azotato de prata, *sem prévia neutralização*, um precipitado branco, *soluvel no acido azotico.*

O *acido azotico* reconhece-se pela côr escura que o acido suspeito dá a um crystal de sulfato ferroso; ou pela côr vermelha que communica a uma solução sulfurica de brucina; ou pela côr azul produzida na solução sulfurica de diphenylamina.

O *acido chlorhydrico* reconhece-se pela turvação ou precipitado branco, *insoluvel no acido azotico*, produzido quando se junta azotato de prata á solução aquosa do acido phosphorico.

O *acido sulfurico* reconhece-se pelo precipitado ou turvação branca produzida quando á solução aquosa do acido phosphorico, addicionada dum pequeno excesso de acido chlorydrico ou azotico, se junta chloreto de baryo.

O *arsenio*, que póde existir no estado de acido arsenioso ou de acido arsenico, reconhece-se pelo apparelho de Marsh. Póde tambem reconhecer-se tratando uma solução aquosa do acido suspeito pelo acido sulfhydrico, que produz precipitado amarello de sulfureto de arsenio, soluvel no sulfureto de ammonio; este precipitado depois de tratado pelo acido azotico, evaporada até á seccura em banho de agua a solução obtida, e dissolvido o residuo em agua, dá um precipitado vermelho-tijôlo com o azotato de prata ammoniacal.

---

de prata, não me parece boa; pois que ao mesmo tempo que se forma um precipitado branco de pyrophosphato de prata forma se tambem um precipitado amarello e abundante de phosphato de prata.

Quando o arsenio existe no estado de acido arsenioso, o precipitado com o acido sulfhydrico produz-se immediatamente; mas, quando existe no estado de acido arsenico, só se produz passadas muitas horas, ou quando se junta soluto de gaz sulfuroso.

O *chumbo* reconhece-se pelo precipitado negro de sulfureto de chumbo, que se fórma quando se submette o acido suspeito á acção do acido sulfhydrico.

O sulfureto de chumbo formado conjuntamente com o sulfureto de arsenio, póde impedir o deposito de sulfureto de arsenio; por isso, quando o precipitado produzido pelo acido sulfhydrico não for nitidamente amarello, é necessario trata-lo pelo azotato de prata ammoniacal como acima fica indicado.

As *substancias fixas*, geralmente saes de calcio e de magnesio, reconhecem-se no acido phosphorico preparado pelo processo industrial, pelo deposito formado quando se junta alcool concentrado ao soluto aquoso de acido suspeito, ou pelo residuo que este soluto deixa quando aquecido numa lamina ou capsula de platina.

Caracteres analyticos. — O acido phosphorico póde reconhecer-se, mesmo em pequenissimas quantidades, juntando ao liquido que o contém uma solução azotica de *molybdato de ammonio:* o liquido córa-se de amarello, e, passado pouco tempo, ou rapidamente pelo aquecimento de 60° ou 70°, forma-se um precipitado amarello-crystallino de phosphomolybdato de ammonio, de composição mal definida, insoluvel na agua e nos acidos diluídos, facilmente soluvel no ammoniaco.

Esta reacção, unica que se produz com o acido não neutralizado, é especifica do acido phosphorico: não ha mais

nenhuma substancia que, a frio ou por leve aquecimento, precipite *rapidamente* pelo molybdato de ammonio (1).

O acido phosphorico reconhece-se por outras reacções, mas só depois de neutralizado, isto é, depois de transformado num phosphato. Essas reacções serão descriptas quando tratarmos dos caracteres analyticos dos phosphatos.

Dosagem. — A dosagem do acido phosphorico livre, em solução aquosa, póde fazer-se, dum modo approximado, recorrendo a uma tabella de correspondencia das densidades com as percentagens centesimaes do acido phosphorico.

Damos em seguida um resumo da tabella de Schiff para as soluções contendo de 1 a 60 % de acido phosphorico H_3PO_4, á temperatura de 15°:

Densidade	%	Densidade	%	Densidade	%
1.0054	1	1.0811	14	1.1889	30
276	5	874	15	1.2262	35
508	9	937	16	651	40
567	10	1.1001	17	1.3059	45
627	11	1.1065	18	486	50
688	12	196	20	931	55
749	13	534	25	1.4395	60

(1) Os acidos arsenico, pyrophosphorico e metaphosphorico e os seus saes precipitam tambem a quente pelo molybdato de ammonio mas a uma temperatura mais elevada.

A tabella inscripta no Codex é esta mesma, mas com valores das densidades calculados sómente até á 3.ª casa decimal (1).

Para as soluções mais concentradas, serve a seguinte tabella de Hager, referida á temperatura de 17°,5:

Densidade	%	Densidade	%	Densidade	%
1.435	60.61	1.566	73.01	1.717	86.10
48	61.99	89	75.08	41	88.16
69	64.06	613	77.14	66	90.23
91	66.12	29	78.52	75	90.92
513	68.19	45	79.90	800	92.99
21	68.88	69	81.97	809	93.67
43	70.94	93	84.03	—	—

Para que estas tabellas dêem indicações rigorosas, é necessario que as densidades sejam tomadas ás temperaturas a que foram feitos os ensaios nellas consignados, 15° para a primeira e 17°,5 para a segunda. Para temperaturas que não se afastem muito daquellas, póde fazer-se a cor-

(1) Do exame desta tabella conclue-se que a densidade 1,08 que a Pharmacopêa indica para o *acido phosphorico medicinal* está errada, pois que áquella densidade corresponde um soluto contendo de 13 a 15 % de acido phosphorico. Aquelle numero deve ser substituido por 1,0567 (ou 1,057 segundo a tabella do Codex), correspondente a um soluto a 10 %.

recção juntando ou subtrahindo á densidade observada, e por cada grau de differença, as quantidades:

1,001	para as	percentagens	de	100 a 77,
0,00082	»	»	»	76 a 63,
0,00068	»	»	»	62 a 49,
0,00053	»	»	»	48 a 35,
0,0004	»	»	»	34 a 20,
0,00035	»	»	»	19 a 13.

O acido phosphorico livre, em solução aquosa e isento de outros acidos, póde dosear-se acidimetricamente, tendo em vista que elle se manifesta como monobasico em presença da tintura de cochonilha e da helianthina, e como dibasico em presença do phenolphtaleína; a cada 1^{cc} de soluto $\frac{N}{10}$ de KOH ou NaOH corresponde $0^{g},0098$ de H_3PO_4 no primeiro caso, e $0^{g},0049$ no segundo caso.

A dosagem ponderal do acido phosphorico faz-se pelos processos que indicaremos a proposito dos phosphatos.

Usos. — O acido phosphorico no estado livre é pouco usado em medicina. Quando concentrado, é caustico, quando diluído, diz-se ser menos irritante do que os outros acidos mineraes, dos quaes tem comtudo as propriedades geraes; alem disso, é mais rapidamente assimilado porque não coagula a albumina.

Usam-se ha poucos annos sómente, e em virtude dos trabalhos de Cantu, Joulie, Bardet, etc., doses macissas de acido phosphorico, que se podem elevar sem inconveniente até 6 a 8 grammas por dia; Joulie chegou mesmo a empregá-lo na dose diaria de 12 a 15 grammas.

Fórmas pharmaceuticas. — O acido phosphorico administra-se em xarope, poções, pilulas, mas mais vulgarmente em limonada. O unico medicamento inscripto na Pharmacopêa em que figura o acido phosphorico livre, é a *limonada phosphorica* (acidrito phosphorico): entra na sua composição acido phosphorico medicinal (3 grammas), assucar granuloso (57 grammas) e agua destillada (940 grammas).

Um litro deste medicamento contém $0^g,3$ de acido phosphorico e proximamente $0^g,218$ de anhydrido phosphorico (acido anhydro) (1).

A Pharmacopêa manda empregar quando não houver indicação especial, o *acido phosphorico medicinal*, que contém 10 % de acido phosphorico crystallizavel.

Acido metaphosphorico

(Syn. — Acido phosphorico glacial. Acido phosphorico vitreo. Acido phosphorico monohydratado.)

$$HPO_3 = 80$$

O acido metaphosphorico produz-se quando se abandona o anhydrido phosphorico ao contacto do ar humido, ou quando se dissolve *a frio* na agua.

Prepara-se facilmente nos laboratorios, calcinando ao

---

(1) Os livros francezes costumam referir as doses do acido phosphorico *(acido trihydratado)* ao anhydrido *(acido anhydro)*.

Para passar daquelle para este multiplica-se o numero de grammas pelo factor 0,21734 deduzido da proporção $H_3PO_4 : \frac{P_2O_5}{2} :: 98 : 71$.

rubro numa capsula de platina o phosphato de ammonio ordinario (diammonico):

$$(NH_4)_2HPO_4 = HPO_3 + 2NH_3 + H_2O.$$

Em grandes quantidades, prepara-se mais economicamente calcinando ao rubro o acido phosphorico proveniente do phosphato dos ossos: na realidade o que directamente fornece o acido metaphosphorico é o acido pyrophosphorico formado a 213°.

O acido metaphosphorico é um corpo solido de aspecto vitreo, incrystallizavel; quando fundido póde estirar-se em fios como o vidro.

É o mais estavel de todos os acidos do phosphoro; é indecomponivel pelo calor e volatil ao rubro branco (1). É muito avido de agua e póde ser empregado para seccar os gazes: quando dissolvido na agua, transforma-se com o tempo, pouco e pouco, em acido pyrophosphorico e depois em acido orthophosphorico; fervido com um excesso de agua, passa em poucos minutos a acido orthophosphorico. Tem a propriedade caracteristica de coagular a albumina, propriedade que não possue nenhum outro acido do phosphoro.

Dá *directamente* um precipitado branco com o chloreto de baryo, o que o distingue dos acidos ortho e pyrophosphorico que só precipitam depois de neutralizados.

Neutralizado, dá precipitado branco com o azotato de prata. O acido metaphosphorico deriva theoricamente de uma molecula de acido orthophosphorico por perda de uma

(1) O acido metaphosphorico tem tendencias para se polymerizar, e são conhecidos já varios polymetaphosphatos; parece até que o acido metaphosphorico pela calcinação se transforma no polymero $(HPO_3)_6$.

molecula d'agua: é um anhydrido parcial deste acido. É monobasico; a sua formula de constituição é:

$$O = P \begin{cases} O \\ OH \end{cases}$$

Acido pyrophosphorico

(Syn. — Acido diphosphorico. Acido phosphorico dihydratado.)

$$H_4P_2O_7 = 178$$

O acido pyrophosphorico obtém-se aquecendo o acido phosphorico numa capsula de platina, entre 200° e 250° até que uma pequena quantidade dissolvida em agua, neutralizada pelo ammoniaco e tratada pelo azotato de prata, não dê precipitado amarello, mas sim branco.

Prepara-se também tratando o pyrophosphato de chumbo (1), em suspensão na agua, pelo gaz sulfhydrico; filtrando para separar o sulfureto de chumbo formado, e concentrando no vazio a solução do acido pyrophosphorico assim obtida, para evitar a sua transformação em acido phosphorico:

$$Pb_2P_2O_7 + 2H_2S = H_4P_2O_7 + 2PbS.$$

O acido pyrophosphorico apresenta-se sob a fórma de

---

(1) O pyrophosphato de chumbo obtém-se misturando uma solução de acetato de chumbo com outra de pyrophosphato de sodio e lavando com agua quente o precipitado formado. O pyrophosphato de sodio $Na_4P_2O_7$ obtém-se calcinando o phosphato de sodio ordinario (dissodico) Na_2HPO_4.

liquido xaroposo, incolor; ou em massas crystallinas, opacas ou translucidas.

Aquecido ao rubro, perde agua e transforma-se em acido metaphosphorico. Dissolve-se na agua, transformando-se em acido phosphorico, lentamente a frio e rapidamente pela ebullição.

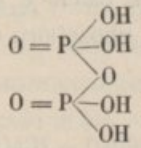
Não coagula a albumina; quando neutralizado, dá um precipitado branco com o chloreto de baryo, e um precipitado tambem branco com o azotato de prata.

As suas reacções especificas são:

1.ª — A solução aquosa do acido pyrophosphorico produz precipitado amarello-avermelhado, pouco carregado, com o chloreto luteo-cobaltico (1), precipitado que se apresenta ao microscopio sob a fórma de lamellas hexagonaes (reacção de Braun).

2.ª — A solução aquosa do acido pyrophosphorico addicionada de um excesso de chloretos de magnesio e de ammonio e de acido acetico, dá pela ebullição um precipitado branco de pyrophosphato de magnesio.

O acido pyrophosphorico deriva de duas moleculas de acido phosphorico por perda de uma molecula d'agua; é pois um anhydrido parcial deste acido. É tetrabasico e tem formula de constituição:



(1) O reagente luteo-cobaltico de Braun é um liquido vermelho fulvo formado especialmente pelo chloreto luteo-cobaltico $(NH_3)_{12}Cl_6CO_2$. Sobre o modo de preparar este reagente vid. Denigès — *Chimie Analytique*, pag. 68.

C) SAES METALLICOS DOS OXACIDOS DO PHOSPHORO

Os saes metallicos dos oxacidos do phosphoro são os hypophosphitos, os phosphitos, os pyrophosphitos, os hypophosphatos, os orthophosphatos (usualmente phosphatos), os metaphosphatos (e os polymetaphosphatos) e os pyrophosphatos. Apesar de sómente terem applicações therapeuticas os hypophosphitos, os orthophosphatos e os pyrophosphatos, diremos comtudo alguma cousa sobre os phosphitos e sobre os metaphosphatos.

Hypophosphitos

Propriedades e usos. — O acido hypophosphoroso sendo, como vimos, um acido monobasico, só dá origem a hypophosphitos monometallicos; correspondem ás seguintes formulas: $M'H_2PO_2$, $M''(H_2PO_2)_2$, $M'''(H_2PO_2)_3$, etc., em que M', M'', M'''... representam metaes mono, di, tri... valentes.

Os hypophosphitos de calcio e de baryo preparam-se tratando, á ebullição, o phosphoro ordinario pelo leite de cal ou pela baryta:

$$2P_4 + 3Ca(OH)_2 + 6H_2O = 3Ca(H_2PO_2)_2 + 2PH_3.$$

Parallelamente, dá-se outra reacção na qual se produz hydrogenio phosphorado liquido, que torna expontaneamente inflammavel o hydrogenio phosphorado gazoso produzido na reacção principal; pela ebullição ao ar, e em

presença dum excesso de cal, forma-se algum phosphato de calcio insoluvel.

Os hypophosphitos alcalinos tambem podem ser preparados por este processo, mas, sendo soluveis os phosphatos produzidos concomitantemente, não se poderiam separar dos hypophosphitos; alem disto ha tambem a probabilidade de se formarem phosphitos, que são soluveis e venenosos.

Com os saes de calcio e de baryo, preparam-se os outros hypophosphitos por dupla decomposição com os sulfatos ou carbonatos soluveis.

Os hypophosphitos são em geral soluveis na agua; aquecidos em solução aquosa, em contacto com o ar, ou melhor, em presença do chloro ou doutros agentes oxydantes, transformam-se em phosphatos.

Os hypophosphitos não são venenosos e usam-se em medicina especialmente contra a tisica, e tambem para favorecer a dentição; atribue-se-lhes a propriedade de contribuir para a multiplicação dos globulos sanguineos e para a calorificação.

Os mais empregados são os de soda e de calcio (unicos inscriptos na Pharmacopêa) mas tambem se usa o de ferro e mais raramente o de magnesio.

Caracteres analyticos. — Os hypophosphitos podem reconhecer-se, entre outras, pelas seguintes reacções:

1.ª — Tratando as suas soluções com sulfato de cobre, em solução acidulada pelo acido sulfurico, e aquecendo a 60°, obtém-se precipitado vermelho-escuro de hydreto de cobre, soluvel no acido chlorhydrico com desenvolvimento de hydrogenio (vid. acido hypophosphoroso).

Esta reacção é caracteristica e permitte distingui-los dos phosphitos.

2.ª — As soluções dos hypophosphitos dão com o azo-

tato de prata precipitado branco, que enegrece lentamente a frio, e rapidamente pela acção do calor, precipitando-se prata metallica.

3.ª — Reduzem as soluções dos saes mercuricos, primeiro a saes mercurosos e depois a mercurio metallico (precipitado negro).

4.ª — Mesmo em solutos neutralizados, não precipitam pelo chloreto de baryo (reacção que ao mesmo tempo os distingue dos phosphitos e dos phosphatos).

5.ª — Aquecidos com acido sulfurico, desenvolvem anhydrido sulfuroso, depositando-se enxofre.

6.ª — Aquecidos, sem addição de nenhuma outra substancia, desenvolvem hydrogenio phosphorado inflammavel.

Hypophosphito de sodio

$$NaH_2PO_2 = 88$$

Preparação. — Prepara-se o hypophosphito de sodio puro por dupla decomposição entre o hypophosphito de calcio e o carbonato de sodio:

$$Ca(H_2PO_3)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaH_2PO_2.$$

Deixa-se depositar, para separar o carbonato de calcio formado; filtra-se e evapora-se a temperatura inferior a 50°. O producto assim obtido é um pó granuloso branco; para se obter o sal crystallisado, junta-se alcool antes da filtração e evapora-se depois a temperatura muito baixa, evitando a acção do ar. É melhor evaporar no vazio.

Propriedades. — O hypophosphito de sodio apresenta-se

crystallizado, em laminas quadrangulares incolores; ou amorpho, sob a fórma dum pó branco.

É um sal inodoro, deliquescente, de sabor salgado; é soluvel em 2 partes d'agua e 15 partes de alcool a 90°.

O calor exerce sobre elle a mesma acção que sobre os hypophosphitos, mas a 100° a sua decomposição é muitas vezes acompanhada de detonação e desenvolvendo-se um hydrogenio phosphorado especial, estudado por Jansen (Léon Prunier, obr. cit.) (1).

Impurêzas e ensaio. — A impurêza mais vulgar do hypophosphito de sodio é o carbonato de sodio, mas póde tambem conter phosphato de sodio, carbonato de calcio e sulfato de sodio.

Reconhecem-se os carbonatos pela effervescencia com

---

(1) Andouard (Nouveaux Éléments de Pharmacie, 5.ª edição, 1898) quando trata das propriedades do hypophosphito de sodio diz: «o calor decompõe-no com facilidade; a 100° detona muitas vezes com violencia, em virtude da presença do triphosphoreto bihydrico produzido na preparação do hypophosphito de calcio. Evita-se a formação deste triphosphoreto juntando alcool puro ao leite de cal destinado a fornecer o hypophosphito calcareo». Quando descreve a preparação do hypophosphito de calcio diz: «Forma-se o hypophosphito de calcio e desenvolve-se phosphoreto bihydrico (Jansen)».

Dorvault (*L'Officine*, etc, 11.ª edição, 1886) diz o mesmo e manda ver sobre o assumpto a Revista de Chimica de 1861 e o Jornal de Pharmacia de 1863.

Nem no Diccionario de Wurtz nem em outros livros mais modernos se falla do composto estudado por Jansen, e só se faz referencia ao hydrogenio phosphorado expontaneamente inflammavel.

É licito suppor pois que o composto de Jansen não seja mais do que a mistura de hydrogenio phosphorado gazoso e hydrogenio phosphorado liquido.

os acidos; o phosphato e o sulfato pelo chloreto de baryo, e a cal pelo oxalato de ammonio.

A completa solubilidade do hypophosphito de sodio no alcool é um caracter sufficiente da sua purêza.

Usos. — O hypophosphito de sodio usa-se em medicina na dose de $0^{gr},10$ a $0^{gr},50$ em solução ou em xarope; na Pharmacopêa não vem nenhum medicamento em que entrem hypophosphitos.

Hypophosphito de calcio

$$Ca(H_2PO_2)_2 = 170$$

Preparação. — Para preparar o hypophosphito de calcio ferve-se leite de cal puro com fragmentos de phosphoro ordinario, até cessar o desenvolvimento do hydrogenio phosphorado inflammavel, tendo o cuidado de ir substituindo a agua á medida que ella se evapora; deixa-se arrefecer, filtra-se e faz-se passar no liquido uma corrente de gaz carbonico para precipitar o excesso de cal no estado de carbonato de calcio; filtra-se de novo e concentra-se o liquido a 60° para fazer crystallizar o sal, ou evapora-se, tambem a 60°, até á seccura, quando se quiser obter o hypophosphito amorpho (1).

É indispensavel fazer a concentração, ou a evaporação, sem attingir a temperatura a 100° para evitar uma explosão.

---

(1) Vid. a pag. 96 a equação que exprime a reacção principal.

Propriedades. — O hypophosphito de calcio apresenta-se crystallizado sob a fórma de pequenos prismas rectangulares, brilhantes, incolores e flexiveis, pertencentes ao systema orthorhombico; ou amorpho sob a forma dum pó granuloso branco.

É inodoro, insipido, inalteravel ao ar, algum tanto deliquescente, soluvel em 6 partes d'agua, insoluvel no alcool frio e algum tanto soluvel no alcool fervente.

Aquecido, decrepita fortemente, desenvolvendo hydrogenio phosphorado expontaneamente inflammavel, e transformando-se em phosphato (Léon Prunier e Andouard, e Crolas et Moreau, Pharmacie Chimique, 2.ª edição, 1902) (1).

Usos. — Emprega-se como o hypophosphito de sodio e nas mesmas doses. Os hypophosphitos de calcio e de sodio entram juntos nas emulsões commerciaes de oleo de figados de bacalhau.

Hypophosphito de ferro

(Hypophosphito ferroso)

$$Fe(H_2PO_2)_2 = 186$$

O hypophosphito ferroso é um pó crystallino-esverdeado soluvel na agua e muito alteravel; decompõe-se facilmente ao ar a frio, e instantaneamente pelo calor.

---

(1) Segundo Spica e Armand Gautier forma-se pyrophosphato de calcio. Parece-nos que esta divergencia ficará explicada comparando entre si as seguintes equações:

$$2Ca(H_2PO_2)_2 = Ca_2P_2O_7 + H_2O + 2PH_3$$
$$2Ca(H_2PO_2)_2 = 2CaHPO_4 + 2PH_3$$
$$2CaHPO_4 = Ca_2P_2O_7 + H_2O.$$

Prepara-se por dupla decomposição entre o sulfato ferroso e o hypophosphito de baryo ou de calcio; ou melhor, fervendo o hypophosphito de calcio com o acido sulfurico e fazendo actuar a limalha de ferro sobre o acido hypophosphoroso formado: em qualquer dos casos a concentração do soluto obtido tem de ser feita no vazio.

É administrado, mas raramente, sob a fórma de xarope (1).

Phosphitos

Propriedades. — Os phosphitos são os saes do acido phosphoroso, e, posto que este acido possa dar compostos contendo tres grupos organicos monovalentes no logar dos seus tres atomos de hydrogenio, todavia os seus derivados salinos metallicos correspondem á fórmula geral M'_2HPO_3 ou á formula $M'H_2PO_3$, em que M' representa 1 atomo dum metal monovalente.

Os phosphitos soluveis obtêem-se neutralizando um soluto do acido phosphoroso pela base do sal que se deseja; os insoluveis obtêem-se por dupla decomposição.

Os phosphitos neutros são insoluveis com excepção dos alcalinos; os acidos são quasi todos soluveis.

Os phosphitos são excluidos das applicações therapeuticas por serem muito venenosos.

Caracteres analyticos. — Apesar de não se empregarem em medicina, é necessario saber-se reconhecer os phosphitos, tanto mais que estes saes têem propriedades chimicas

(1) No Dorvault vêem umas poucas de formulas do xarope de hypophosphito de ferro.

similhantes ás dos hypophosphitos. Os caracteres mais importantes são:

1.º—As suas soluções, quando neutralizadas, dão precipitado branco pelo chloreto de baryo (differenças dos hypophosphitos).

2.º—Não precipitam pelo sulfato de cobre (differença dos hypophosphitos).

3.º—Dão um precipitado negro de prata metallica com o azotato de prata ammoniacal, a frio se as soluções são concentradas, a quente se são diluídas.

4.º—Os saes mercuricos são primeiro reduzidos a saes mercurosos e depois a mercurio metallico.

5.º—Aquecidos, desenvolvem hydrogenio phosphorado inflammavel, e dão um residuo de phosphato neutro e pyrophosphato.

Orthophosphatos

(Phosphatos).

Como o acido phosphorico é um acido tribasico, os seus saes, os phosphatos, podem ser de tres especies: mono, di e trimetallicos; ou respectivamente diacidos, monoacidos e neutros. As suas fórmulas geraes, são:

saes monometallicos

$$M'H_2PO_4 \text{ ou } M''H_4(PO_4)_2$$

dimetallicos

$$M'_2HPO_4 \text{ ou } M''HPO_4$$

trimetallicos

$$M'_3PO_4 \text{ ou } M''_3(PO_4)_2 \text{ ou } M'''PO_4.$$

nestas fórmulas M', M'' e M''' representam respectivamente um atomo de um metal mono, di e trivalente.

Estas tres series de saes só são conhecidas para os metaes alcalinos e alcalino-terrosos: os outros metaes só produzem phosphatos neutros (1), e é por esta razão que, quando se trata o phosphato de sodio ordinario (disodico) pelo azotato de prata, o liquido se torna acido:

$$Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3.$$

Entre os phosphatos alcalinos é predominante a formação dos phosphatos dimetallicos; com os dos outros metaes são os trimetallicos os mais abundantes.

Os phosphatos alcalinos são sempre soluveis na agua; os dos outros metaes só são soluveis quando monometallicos: os phosphatos insoluveis na agua dissolvem-se facilmente nos acidos diluidos, transformando-se em phosphatos monometallicos.

A acção do calor sobre os phosphatos é muito caracteristica: os trimetallicos permanecem inalterados; os dimetallicos e os monometallicos perdem agua de constituição tranformando-se respectivamente em pyrophosphatos e em metaphosphatos:

$$2M'_2HPO_4 = M'_4P_2O_7 + H_2O$$
$$M'H_2PO_4 = M'PO_3 + H_2O.$$

D'entre os phosphatos, os mais empregados são o phos-

(1) Na realidade conhecem-se alguns phosphatos acidos de metaes não alcalinos, em particular phosphatos de prata; mas são saes difficeis de obter e com grande tendencia para se transformarem em phosphatos neutros.

phato disodico e os phosphatos de calcio; é sobre esses que incidirá em especial a nossa attenção.

Caracteres analyticos. — Os phosphatos reconhecem-se, entre outras, pelas seguintes reacções:

1.ª — A reacção mais caracteristica dos phosphatos, e que revela mesmo a presença de vestigios destes saes, é a precipitação pelo molybdato de ammonio.

Esta reacção já foi descripta a proposito do reconhecimento do acido phosphorico (vid. a pag. 88).

Quando se opera com phosphatos é preciso empregar o reagente em grande excesso, porque o precipitado (phosphomolybdato de ammonio) dissolve-se nos phosphatos soluveis.

2.ª — O chloreto de baryo produz nas soluções aquosas dos phosphatos, precipitado branco, soluvel nos acidos chlorhydrico, azotico e acetico.

3.ª — O azotato de prata forma precipitado amarello-claro de phosphato triargentico, soluvel no acido azotico e no ammoniaco.

4.ª — A mistura magnesiana (chloreto ou sulfato de magnesio misturado com excesso de ammoniaco e de chloreto d'ammonio) produz, nas soluções aquosas dos phosphatos, precipitado branco crystallino de phosphato ammonio-magnesico, soluvel nos acidos, insoluvel na agua ammoniacal e nos saes ammoniacaes; pela calcinação, este phosphato duplo perde ammoniaco e agua, e transforma-se em pyrophosphato de magnesio. A formação do precipitado é favorecida pela agitação.

5.ª — O chloreto ferrico produz nas soluções aquosas dos phosphatos precipitado branco-amarellado, gelatinoso, de phosphato ferrico, soluvel num excesso do precipitante e no acido chlorhydrico, insoluvel no acido acetico. Na

solução chlorhydrica dos phosphatos terrosos e de outros phosphatos insoluveis na agua, uma gotta da solução do chloreto ferrico produz tambem precipitado de phosphato ferrico, se antes do emprego deste reagente se juntar acetato de sodio em quantidade consideravel, o qual substitue o acido chlorhydrico livre pelo acido acetico, em que o precipitado é insoluvel.

6.ª — O acetato de uranio produz um precipitado flocoso, amarello, de phosphato de uranylo, soluvel nos acidos mineraes, insoluvel no acido acetico.

7.ª — As soluções dos phosphatos, mesmo depois de aciduladas não cuagulam a albumina (differença dos metaphosphatos).

8.ª — Os phosphatos não precipitam com o reagente luteo-cobaltico (differença dos pyrophosphatos).

Para distinguir entre si os phosphatos mono, di e trimetallicos, podem servir os seguintes caracteres:

1.º — *phosphatos alcalinos.* — Os monometallicos manifestam reacção acida com o tornosol, os dimetallicos reacção neutra ou levemente alcalina, e os trimetallicos reacção fortemente alcalina. A precipitação pelo azotato de prata, em solução neutra, serve tambem para distinguir os saes dimetallicos dos trimetallicos, porque com os primeiros o liquido torna-se acido depois da precipitação, e com os segundos permanece alcalino.

Explica-se isto por haver em ambos os casos formação de phosphato triargentico:

1.º) $3AgNO_3 + M'_2HPO_4 = Ag_3PO_4 + 2M'NO_3 + HNO_3$

2.º) $3AgNO_3 + M'_3PO_4 = 3M'NO_3 + Ag_3PO_4$.

2.º — *phosphatos alcalino-terrosos.* — Os monometallicos, por serem soluveis, distinguem-se dos dimetallicos e dos

trimetallicos, que são insoluveis. Estes differem entre si, porque os primeiros, depois de calcinádos, perdem a propriedade de se tornarem amarellos quando humedecidos com uma solução de azotato de prata, em quanto os segundos conservam essa propriedade por mais demorada que tenha sido a calcinação; com effeito, os dimetallicos transformam-se pela calcinação em pyrophosphatos, em quanto os trimetallicos são inalteraveis pelo calôr.

Dosagem. — A dosagem do acido phosphorico, livre ou combinado, costuma fazer-se usualmente precipitando-o pela mistura ammonio-magnesica, e convertendo pela calcinação o phosphato ammonio-magnesico formado em pyrophosphato de magnesio, que se pesa.

Do peso P do pyrophosphato deduz-se a quantidade X de anhydrido, ou Y de acido phosphorico, existente na quantidade de substancia analysada, por meio das relações:

$$\frac{Mg_2P_2O_7}{P_2O_5} = \frac{222}{142} = \frac{P}{X} \quad e \quad \frac{P_2O_5}{H_3PO_4} = \frac{142}{98} = \frac{X}{Y}.$$

Quando se trata do acido livre ou de um phosphato alcalino, faz-se a precipitação directamente; quando se trata dos phosphatos dos outros metaes, converte-se primeiramente todo o acido phosphorico em phosphomolybdato de ammonio, dissolve-se este no ammoniaco e só então se faz a precipitação pela mistura ammonio-magnesica.

Phosphato de ammonio

(Syn. — Phosphato diammonico. Phosphato monoacido de ammonio. Phosphato bibasico de ammonio. Phosphato neutro de ammoniaco).

$$(NH_4)_2HPO_4 = 132 \quad (1)$$

Preparação. — Obtém-se o phosphato de ammonio pelos seguintes processos:

I. — Tratando pelo ammoniaco, ou pelo carbonato de ammonio, uma solução de phosphato monocalcico:

$$3CaH_4(PO_4)_2 + 8NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 4(NH_4)_2HPO_4$$
$$3CaH_4(PO_4)_2 + 4(NH_4)_2CO_3 = 4(NH_4)_2HPO_4 + \\ + 4CO_2 + Ca_3(PO_4)_2 + 4H_2O \quad (2);$$

filtra-se, para separar o phosphato de calcio insoluvel, e concentra-se o liquido para determinar a crystallização do phosphato de ammonio.

O phosphato monocalcico empregado nesta preparação é ordinariamente o que se obtém pelo tratamento sulfurico das cinzas dos ossos; como este phosphato retém sempre

---

(1) Dos três phosphatos de ammonio é o diammonico o mais vulgar, facto este que succede, como já vimos, com os phosphatos dos metaes alcalinos.

O phosphato monoammonico $NH_4H_2PO_4$ crystalliza no systema tetragonal, e obtém-se tratando o phosphato ordinario pelo acido phosphorico; o phosphato triammonico $(NH_4)_3PO_4$ encontra-se na urina em putrefacção e obtém-se juntando ammoniaco ao phosphato ordinario.

(2) Vid. adeante, a proposito do phosphato de sodio, a explicação desta reacção.

acido sulfurico, forma-se tambem sulfato de ammonio que crystalliza juntamente com o phosphato, o qual contém ao mesmo tempo um pouco do carbonato de ammonio empregado na preparação, e as impurezas das materias primas. Purifica-se por crystallizações repetidas.

II. — Saturando o acido phosphorico pelo ammoniaco até reacção ligeiramente alcalina, e concentrando o liquido para eliminar o excesso de ammoniaco e fazer crystallizar o phosphato:

$$H_3PO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2HPO_4 \quad (1).$$
$$(NH_4)_2HPO_4 + NH_3 = (NH_4)_3PO_4$$

Por este processo obtém-se facilmente o sal puro.

Propriedades. — O phosphato de ammonio apresenta-se em prismas pertencentes ao systema monoclinico; é soluvel em quatro partes de agua, insoluvel no alcool, incolor, inodoro, de sabor ligeiramente amargo e muito efflorescente.

Decompõe-se pelo calor em ammoniaco, agua e acido metaphosphorico (2).

O phosphato de ammonio é, pela sua composição, um sal acido, por isso é improprio o nome que vulgarmente se lhe dá de phosphato neutro, nome que provém do facto de ser neutro ou ligeiramento alcalino ao tornesol. Os antigos chimicos designávam com effeito os phosphatos mono, di e trimetallicos respectivamente pelos qualificativos-acido, neutro e basico em resultado da sua acção sobre o tornesol.

---

(1) Se o ammoniaco fosse em excesso dar-se-hia a reacção:

$$(NH_4)_2HPO_4 + NH_3 = (NH_4)_3PO_4$$

(2) Todos os phosphatos de ammonio se decompõem do mesmo modo pela acção do calor.

Usos. — Este sal, inscripto na Pharmacopêa, é considerado como diaphoretico, antigottoso e lithotriptico, mas o seu emprego é muito raro.

Phosphato de sodio.

(Syn. Phosphato disodico. Phosphato mono-acido de sodio. Subphosphato de soda. Phosphato neutro de soda).

$$Na_2HPO_4 + 12H_2O = 358 \text{ (1)}$$

Preparação. — I. *Processo de Berzelius.* — Este processo consiste em precipitar o phosphato monocalcico pelo carbonato de sodio. Faz-se uma solução concentrada de phosphato monocalcico, como no caso da preparação do phosphoro pelo *processo classico* (vid. pag. 25); leva-se á ebullição, e sobre esta solução fervente lança-se, a pouco e pouco, um soluto de carbonato de sodio, até á reacção alcalina; filtra-se, lava-se o deposito, reunem-se os liquidos e evapora-se a mistura até marcar 1,21 no densimetro: o phosphato de sodio crystalliza.

Na saturação do phosphato monocalcico pelo carbonato de sodio, produz-se phosphato tricalcico que se deposita, anhydrido carbonico que se evola, agua, e phosphato disodico, que fica em solução. O resultado final pode traduzir-se, segundo Léon Prunier, pela seguinte equação:

$$3CaH_4(PO_4)_2 + 4Na_2CO_3 = 4CO_2 + 4H_2O + \\ + Ca_3(PO_4)_2 + 4Na_2HPO_4.$$

---

(1) Do mesmo modo que para o ammoniaco existem tres phosphatos de sodio que se obtêem por processos análogos.

Aquelle auctor explica do seguinte modo o mechanismo da reacção:

O phosphato monocalcico, pela acção da agua fervente, desdobra-se em phosphato dicalcico e acido phosphorico:

$$3CaH_4(PO_4)_2 = 3CaHPO_4 + 3H_3PO_4.$$

O phosphato dicalcico desdobra-se por sua vez em acido phosphorico e phosphato tricalcico insoluvel, eliminando-se assim do campo da reacção a terça parte do acido phosphorico primitivo:

$$3CaHPO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4.$$

Finalmente os dois terços restantes do acido phosphorico, postos em liberdade pela decomposição dos phosphatos monocalcico e dicalcico, reagem sobre o carbonato de sodio:

$$4H_3PO_4 + 4Na_2CO_3 = 4CO_2 + 4H_2O + 4Na_2HPO_4.$$

O phosphato de sodio preparado por este processo contém sulfato e carbonato de sodio, além de outras impurêzas provenientes das materias primas (vid. a preparação do phosphato de ammonio).

Purifica-se fazendo-o crystallizar repetidas vezes, mas a separação do sulfato é difficil de conseguir, e o sal commercial contém quasi sempre esta impurêza.

II. — *Processo de Jungfleisch e Lasne.* — Este processo, que é uma modificação do anterior, permitte obter logo um producto puro.

Emprega-se em logar do phosphato monocalcico, o phosphato dicalcico, que facilmente se obtém puro; a ope-

ração conduz-se exactamente do mesmo modo que no processo anterior.

Propriedades. — O phosphato de sodio crystalliza com dôze moleculas de agua de crystallização, sob a fórma de prismas clinorhombicos fusiveis a 34°,6 e de densidade igual a 1,55.

É incolor, inodoro, de sabor ligeiramente salgado, muito efflorescente, insoluvel no alcool, soluvel em seis partes de agua fria e no seu peso, ou menos ainda, de agua fervente.

O sal que crystalliza nas soluções mantidas a temperaturas superiores a 30°, contém só sete moleculas d'agua de crystallização; neste se converte tambem o sal ordinario por efflorescencia ou pela fusão aquosa. O phosphato de sodio aquecido a 100° torna-se anhydro e branco; aquecido ao rubro experimenta a fusão ignea e transforma-se em pyrophosphato de sodio. O sal anhydro transforma-se, por exposição ao ar, no sal com $7H_2O$.

Impurêzas. — O phosphato de sodio, alem do carbonato de sodio e do phosphato monocalcico provenientes do processo de preparação, pode conter, devido a impurêzas das materias primas, sulfato de sodio, chloretos, arsenio, chumbo e tambem, segundo Schlagdenhaufen, magnesia. O pyrophosphato de sodio commercial, ainda mesmo aquelle que é fornecido como puro, encontra-se quasi sempre inquinado de sulfato.

Ensaio. — Reconhece-se o carbonato pela effervescencia com os acidos; o phosphato monocalcico pelo precipitado de phosphato tricalcico, que se forma juntando ammoniaco á solução aquosa do phosphato de sodio; os chloretos porque

na solução azotica do phosphato dão precipitado branco com o azotato de prata; o sulfato, porque a solução aquosa do phosphato precipita pelo chloreto de baryo; o arsenio e o chumbo podem reconhecer-se pelo processo indicado no ensaio do acido phosphorico, mas para o arsenio é preferivel empregar o apparelho de Marsh; finalmente a magnesia reconhece-se juntando ammoniaco e chloreto de ammonio, que produzem precipitado de phosphato ammonio-magnesico.

Usos e fórmas pharmaceuticas. — O phosphato de sodio serve de ponto de partida para a preparação de outros phosphatos e dos pyrophosphatos.

Em medicina emprega-se como laxante na dose de 10 a 15 grammas (poucas vezes), e como tonico e reconstituinte na dose de 1 a 3 grammas para os adultos e na de 0,ᵍ20 a 0ᵍ,60 para as creanças.

O phosphato de sodio gosa de propriedades importantes em physiologia, mas mal conhecidas ainda; segundo Liebig deve-se-lhe attribuir a alcalinidade do sangue (que para outros é devida ao bicarbonato de sodio), e desempenha um papel importante na hematose. Este sal facilita a assimilação das gorduras, favorece a dissolução dos albuminoides e tambem a do acido urico, dando urato de sodio e transformando-se em sal monosodico; em virtude desta propriedade emprega-se para combater a diathese urica.

A Pharmacopêa não descreve medicamento algum em que entre o phosphato de sodio, que se costuma administrar dissolvido em agua assucarada.

É preciso não esquecer, sob o ponto de vista das suas applicações, que o phosphato de sodio, e em geral os phosphatos alcalinos, são incompativeis com os alcaloides, com os saes alcalino-terrosos e com os saes soluveis de ferro,

chumbo e de outros metaes pesados; não se deve pois misturar aos vinhos de quina, kola, coca, á tintura de noz vomica, ás preparações ferruginosas, etc.

Phosphato sodio-ammonico

(Syn. — Phosphato de soda ammoniacal. Sal de phosphoro. Sal microcosmico).

$$NH_4NaHPO_4 + 4H_2O = 209$$

Este sal, que se encontra muitas vezes nos liquidos da economia e em particular na urina, obtém-se:

1.º — Juntando uma parte de chloreto de ammonio a uma solução fervente de 6 partes de phosphato disodico em 15 partes de agua; pelo resfriamento crystalliza o sal de phosphoro, e fica nas aguas mães o chloreto de sodio:

$$NH_4Cl + Na_2HPO_4 = NH_4NaHPO_4 + NaCl.$$

2.º — Tratando a frio uma solução de phosphato diammonico pelo phosphato disodico em pó, até que este se dissolva, e concentrando depois a solução, mantida sempre levemente alcalina por meio do ammoniaco; pelo resfriamento crystalliza o sal de phosphoro.

As substancias empregam-se nas proporções determinadas pela seguinte equação:

$$(NH_4)_2HPO_4(132) + [Na_2HPO_4 + 12H_2O](358) = 2[NH_4NaHPO_4 + 4H_2O] + 4H_2O.$$

Crystalliza em prismas clinorhombicos, insoluveis no

alcool, soluveis em 6 partes de agua e ligeiramente efflorescentes.

Aquecido, perde primeiro a agua de crystallização, depois perde ammoniaco, transformando-se em phosphato disodico, e finalmente este perde agua transformando-se em metaphosphato de sodio. O metaphosphato de sodio fundido é transparente e dissolve muitos oxydos metallicos, que lhe communicam colorações diversas; é por este motivo empregado em analyse chimica, especialmente para caracterizar a silica.

Phosphato ammonio-magnesico

(Syn. — Phosphato duplo de ammonio e de magnesio).

$$MgNH_4PO_4 + 6H_2O = 245.$$

Este sal, que se encontra nos cálculos urinarios, na urina putrefacta, nos vegetaes (trigo etc.), prepara-se pela acção dos saes soluveis de magnesio sobre um phosphato alcalino em presença do ammoniaco e do chloreto de ammonio (vid. *Caracteres analyticos dos phosphatos*).

Para o obter em crystaes bem formados, faz-se a precipitação em liquido tepido, decanta se passadas 24 horas e lava-se com agua ammoniacal.

Apresenta-se em prismas quadrangulares rhombicos, de densidade egual a 1,7; é muito pouco soluvel na agua e ainda menos na agua ammoniacal, muito soluvel nos acidos.

Aquecido, perde agua e ammoniaco, e transforma-se em pyrophosphato de magnesio (vid. *Caracteres analyticos dos phosphatos*).

Phosphatos de calcio

Os phosphatos de calcio mais importantes são três, a saber: o phosphato tricalcico, $Ca_3(PO_4)_2$: o phosphato dicalcico $CaHPO_4$, e o phosphato monocalcico $CaH_4(PO_4)_2$ (1). Em virtude da reacção que apresentam ao tornesol, eram antigamente designados respectivamente pelos nomes de phosphato basico, phosphato neutro e phosphato acido.

Dos três phosphatos de calcio, o phosphato natural é o tricalcico, que é abundantissimo; os outros são quasi sempre productos artificiaes, e só em pequenas quantidades existem no estado natural.

É antiquissimo o emprêgo em medicina, se não do phosphato tricalcico puro, pelo menos dos productos em que elle é o principal constituinte (ossos calcinados, ponta de veado, marfim queimado, etc); por muitos annos foi o unico usado, mas actualmente vae cedendo o seu logar aos outros dois phosphatos de calcio que têem sobre elle incontestaveis vantagens (2).

Na Pharmacopêa só vem inscripto o phosphato tricalcico, o unico usado ao tempo da publicação d'este livro.

---

(1) Além d'estes três, faz-se tambem menção d'alguns phosphatos contendo mais cal que o phosphato tricalcico, e d'outros que são mais acidos do que o phosphato monocalcico.

(2) Na linguagem vulgar designa-se o phosphato tricalcico só pelo nome de phosphato de cal; é esta a designação que na Pharmacopêa serve de titulo ao artigo que delle se occupa.

Phosphato tricalcico

(Syn.—Phosphato de cal. Phosphato tribasico de cal. Subphosphato de cal. Phosphato dos ossos).

$$Ca_3(PO_4)_2 = 310$$

Estado natural. — Encontra-se em a natureza no reino mineral, na *phosphorite*, na *apatite*, no *guano* e nos *coprolithos* (vid. pag. 16).

Nos seres vivos é o phosphato tricalcico muito abundante; encontra-se nas cinzas de quasi todas as plantas e em quasi todos os tecidos animaes, especialmente no tecido osseo.

Preparação. — O phosphato tricalcico para os usos pharmaceuticos, extrahe-se geralmente dos ossos pelo processo indicado pela Pharmacopêa, que é o mais economico; mas tambem se prepara á custa do phosphato disodico.

I. — *Processo da Pharmacopêa:*

«Ossos calcinados, em pó.....	1:000 grammas.
Acido chlorhydrico puro	1:500 grammas.
Agua destillada	10:000 grammas.
Ammonia liquida.....	q. b.

Trate os ossos pelo acido em vaso de grés, ajuntando-lhe alguma agua destillada para lhe dar a consistencia de pasta molle; deixe repousar por cinco dias, dilua na agua restante, filtre e ao liquido filtrado ajunte a ammonia até lhe dar reacção alcalina. Ferva ligeiramente, decante, lave o precipitado repetidas vezes com mais agua destil-

lada quente até que não dê reacção alcalina; côe espremendo, seque na estufa (*Pharmacopêa*)».

O acido chlorhydrico ataca os ossos calcinados decompondo o carbonato de calcio e transformando o phosphato tricalcico em phosphato monocalcico; no fim da reacção o liquido contém principalmente chloreto de calcio e phosphato monocalcico (vid. pag. 32).

A addição da ammonia ao liquido filtrado determina a precipitação do phosphato tricalcico e a formação de phosphato diammonico:

$$3CaH_4(PO_4)_2 + 8NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 4(NH_4)_2HPO_4.$$

O phosphato tricalcico precipita-se no estado gelatinoso, o que difficulta muito as lavagens; destroe-se este estado pela ebullição, que deve limitar-se, como indica a Pharmacopêa, a uma ligeira fervura, porque o phosphato tricalcico decompõe-se rapidamente pela agua em ebullição.

Cornélis, estudando este processo, notou que, se o ammoniaco empregado para a precipitação não fôr concentrado, o sal que se deposita é o phosphato dicalcico. É necessario, por consequencia, não diluir a solução chlorhydrica mais do que indica a Pharmacopêa, não diluir a ammonia e operar rapidamente a precipitação, para se obter um producto isento de phosphato dicalcico.

Suppomos que o phosphato dicalcico se forma em virtude da reacção:

$$CaH_4(PO_4)_2 + NH_3 = CaHPO_4 + (NH_4)H_2PO_4.$$

II. — Prepara-se o phosphato tricalcico puro, juntando um soluto de chloreto de calcio a um soluto de phosphato de sodio addicionado de ammoniaco: formam-se os chloretos

de sodio e de ammonio, que ficam em solução, e precipita-se o phosphato tricalcico no estado gelatinoso:

$$2Na_2HPO_4 + 2NH_3 + 3CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2 + \\ + 4NaCl + 2NH_4Cl.$$

O precipitado lava-se durante muitos dias, até que as aguas de lavagem não dêem residuo pela evaporação.

Propriedades. — O phosphato tricalcico ordinario, isto é, o obtido pelo primeiro processo, é um pó branco, amorpho, insipido; o obtido pelo segundo processo, é humido e gelatinoso, mas com a exposição ao ar torna-se pulverulento.

É insoluvel no alcool e na agua pura (1), mas dissolve-se nos acidos diluidos, mesmo nos mais fracos, como são o acido carbonico e o acido acetico; a dissolução resulta da transformação do sal neutro (tricalcico) em sal diacido (monocalcico):

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaCl_2$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_2CO_3 = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaH_2(CO_3)_2.$$

Destas soluções acidas, o ammoniaco precipita o sal neutro, ou o sal monoacido (dicalcico) quando fôr muito diluido (Cornélis). A agua exerce sobre elle uma acção analoga á dos acidos, acção que é muito lenta com a agua fria e rapida com a agua em ebullição:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_2O = CaH_4(PO_4)_2 + 2Ca(OH)_2.$$

---

(1) O phosphato tricalcico não é completamente insoluvel na agua. Segundo Voelcker 3 partes do phosphato pulverulento, ou 8 partes do gelatinoso dissolvem-se em 100:000 partes de agua pura.

A decomposição pela agua fervente é na realidade mais complexa do que indica a reacção precedente, porque parte do phosphato monocalcico produzido desdobra-se por sua vez em phosphato dicalcico e acido phosphorico, e este combina-se em parte com uma certa quantidade de phosphato monocalcico resultando um phosphato mais acido [sesquiphosphato de calcio $CaH_7(PO_4)_3$]:

$$1.^a — CaH_4(PO_4)_2 = CaHPO_4 + H_3PO_4$$
$$2.^a — CaH_4(PO_4)_2 + H_3PO_4 = CaH_7(PO_4)_3.$$

Além d'isto ha ainda a formação de um sal basico pela união do phosphato tricalcico com a cal.

A acção dos acidos e da agua é tanto mais rapida quanto menor fôr a cohesão do phosphato tricalcico: o sal que soffreu a calcinação a uma temperatura elevada, dissolve-se muito lentamente nos acidos diluidos; pelo contrario a dissolução é instantanea quando o sal está no estado gelatinoso.

A acção da agua e dos acidos, especialmente a do acido carbonico, é de extrema importancia physiologica, porque explica o mechanismo da absorpção dos phosphatos do solo pelos vegetaes, e porque é o ponto de partida da acção therapeutica do phosphato tricalcico, que só pode penetrar na economia sob a forma de phosphato soluvel (monocalcico).

Sob este ponto de vista, o phosphato hydratado e gelatinoso é preferivel ao pulverulento, mas por outro lado tem o inconveniente de ser mais difficil de purificar. Para que o phosphato tricalcico, preparado pelo processo da Pharmacopêa, seja mais facilmente soluvel, deve a exsiccação ser feita á temperatura mais baixa possivel. Não nos parece que se deva substituir o phosphato pulverulento,

cuja composição é sempre constante, pelo phosphato humido e gelatinoso obtido pelo segundo processo, mesmo que seja puro, porque é um producto de composição variavel.

O phosphato tricalcico é indecomponivel pelo calor: calcinado, não perde a propriedade de se tornar amarello quando humedecido com o soluto de azotato de prata; é este um meio de o distinguir do phosphato dicalcico, que pela calcinação perde aquella propriedade.

Impurêzas e falsificações. — O phosphato tricalcico preparado segundo as indicações da Pharmacopêa e com o acido e a ammonia puros, contém sómente uma pequena quantidade de carbonato de calcio, formado á custa do ammoniaco, que sempre é mais ou menos carbonatado, e vestigios insignificantes de outras impurêzas (chloro, fluor, magnesio, arsenio). O sal commercial é, em regra, muito impuro, porque a industria costuma prepará-lo neutralizando o liquido acido proveniente do tratamento sulfurico da cinza dos ossos, e effectuando a operação em tinas forradas de chumbo.

As impurêzas mais frequentes são: sulfato, carbonato e chloreto de calcio, chumbo sob a forma de oxychloreto (Duquesnel), e arsenio sob a forma de arseniato de calcio. O sulfato e o carbonato de calcio existem muitas vezes no phosphato commercial por falsificação.

Ensaio. — O phosphato de calcio puro deve dissolver-se completamente (ausencia de substancias insoluveis) e sem effervescencia (ausencia de carbonato) no acido azotico diluido; e a solução limpida não deve turvar-se nem pela addição do soluto de azotato de prata (ausencia de chloretos), nem pela do soluto de chloreto de baryo (ausencia

de sulfatos) e nem pela acção do hydrogenio sulfurado (ausencia de chumbo) (1).

A presença do arsenio pode reconhecer-se tratando uma solução chlorhydrica do phosphato suspeito pelo hydrogenio sulfurado (empregado em excesso), aquecendo brandamente, e deixando em repouso por muitas horas; o arsenio, se existir, produz um precipitado que leva tanto mais tempo a formar-se quanto menor fôr a quantidade d'aquella impurêza. O melhor modo de o procurar é recorrer ao apparelho de Marsh.

Usos. — Em medicina prescreve-se geralmente o phosphato tricalcico na dose de 5 a 10 gram., como absorvente, em certas dyspepsias e sobre tudo contra a diarrhea. O emprêgo dos phosphatos de calcio, como reparadores, no rachitismo, e para ajudar o crescimento e a formação das creanças, está quasi abandonado desde que numerosas experiencias mostraram que a sua assimilação é muito difficil ou mesmo nulla.

Os phosphatos de calcio, se não são assimilados, são comtudo absorvidos; e ha casos em que exercem uma acção muito efficaz, como por exemplo na consolidação das fracturas.

Nestes casos não se costumam administrar os phosphatos insoluveis, mas sim o phosphato monocalcico obtido pela acção de um acido sobre aquelles, especialmente sobre o dicalcico. O emprêgo destas soluções é relativamente moderno.

A applicação mais importante do phosphato de calcio

---

(1) Neste ultimo ensaio é preferivel uma solução chlorhydrica do phosphato.

é o seu emprego em agricultura. Sendo os phosphatos elementos essenciaes das plantas, e exgotando-se com a cultura a provisão do solo, vê-se a necessidade de a restaurar pelos adubos, quer sejam adubos animaes ou vegetaes, quer sejam mesmo adubos mineraes.

Usou-se como adubo phosphatado a cinza dos ossos, ou o pó de phosphorite ou de apatite, mas como o phosphato neutro é insoluvel, achou-se conveniente modificá-lo previamente.

Os phosphatos são misturados com acido sulfurico, que converte a maior parte do phosphato neutro em phosphato monocalcico, soluvel. A mistura do phosphato neutro, phosphato tricalcico e sulfato de calcio (que tambem é alimento vegetal) chama-se *superphosphato de cal.*

Formas pharmaceuticas. — Na Pharmacopêa acham-se inscriptas tres preparações em que entra o phosphato de calcio; a saber: o *cozimento de ponta de veado composto,* a *mistura de phosphato de cal,* e o *pó antimonial.*

O cozimento de ponta de veado composto, que equivale ao cozimento branco de Sidenham, actua pelo phosphato tricalcico que contém, e é usado como antidiarrheico; é um medicamento muito alteravel que tende a cair em desuso.

A mistura de phosphato de cal foi inscripta na Pharmacopêa, provavelmente com o fim de substituir o cozimento por um preparado muito menos alteravel.

O pó antimonial, composto de oxydo de antimonio (35 grammas) e de phosphato de cal (65 grammas), é destinado a substituir os *pós de James,* e usa-se na dose de 0,^{g}10 a 0,^{g}20 como expectorante, diaphoretico e contra-estimulante.

Pphosphato dicalcico

(Syn. — Phosphato monoacido de calcio. Phosphato bibasico de cal. Phosphato neutro de cal.

$$CaHPO_4 + 2H_2O = 172$$

Preparação. — I. *Processo do Codex.* — Este processo consiste em precipitar uma solução de chloreto de calcio pelo phosphato de sodio em solução ligeiramente acida

A fórmula dada pelo Codex é a seguinte:

«Phosphato de soda.....	100 grammas.
Chloreto de calcio crystallizado...	65 grammas.
Acido chlorhydrico officinal.....	3 cent. cub.
Agua destillada	Q. S.

Dissolva o phosphato de soda em quantidade de agua sufficiente para obter, com os 3 cent. cub. de acido chlorhydrico, 700 cent. cub. de solução. Á parte, faça com o chloreto de calcio e sufficiente quantidade de agua 300 cent. cub. de solução; misture a frio os dois liquidos e deixe em contacto durante algumas horas, tendo o cuidado de agitar de tempos a tempos. Lave o precipitado por decantação, recolha-o sobre um filtro e faça seccar ao ar ou na estufa».

Observação. — Pode substituir-se o chloreto de calcio crystallizado por 32 grammas de chloreto de calcio fundido. Neste caso, contendo sempre o sal um pouco de oxychloreto, é necessario neutralizar exactamente a solução pela addição de uma quantidade conveniente de acido chlorhydrico, antes de completar os 300 cent. cub. de liquido *(Codex)*.

A reacção que se dá é a seguinte :

$$CaCl_2 + Na_2HPO_4 = CaHPO_4 + 2NaCl.$$

A presença do acido chlorhydrico livre tem por fim solubilizar algum phosphato tricalcico, que sempre simultaneamente se produz em virtude da reacção:

$$2CaHPO_4 + CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 2HCl.$$

Este processo é o mais usado e é susceptivel de fornecer um producto de sufficiente purêza.

Chega-se sensivelmente ao mesmo resultado, operando em meio acetico segundo as indicações de Falières.

II. — *Processo de Falières.* — Preparam-se as duas soluções seguintes:

1.ª —	Phosphato de soda crystallizado	800 grammas.
	Acido acetico a 50°/₀(D = 1,075)	40 grammas.
	Agua destillada	4:000 grammas.
2.ª —	Chloreto de calcio crystallizado	250 grammas.
	Agua destillada	2:000 grammas.

Misturam-se a frio e lava-se o precipitado, que se faz seccar ao ar livre ou na estufa, a uma temperatura inferior a 30°.

III. — *Processo Cornélis.* — Como consequencia do estudo que fez sobre a extracção do phosphato tricalcico dos ossos (vid. pag. 118) indicou Cornélis o modo de preparar o phosphato dicalcico com a solução chlorhydrica dos ossos calcinados. Para isso basta empregar na fórmula indicada pela Pharmacopêa para a preparação do phosphato tricalcico, 40 a 50 litros de agua em logar de 10 litros, e jun-

tar ao liquido filtrado, pouco a pouco e *lentamente*, a ammonia previamente *diluida* em 150 vezes o seu peso de agua. O precipitado que se fórma, e que é constituido pelo phosphato dicalcico, é lavado em agua fria sem a prévia fervura do liquido

Propriedades. — O phosphato dicalcico é um pó branco, crystallino, muito leve, que, visto ao microscopio, se apresenta constituido por crystaes aciculares ou por lamellas transparentes, pertencentes ao systema orthorhombico. Contém 20,93 % de agua de crystallização, que só perde completamente a 115° (1).

O phosphato dicalcico é inodoro, insipido, quasi insoluvel na agua, insoluvel no alcool, facilmente soluvel nos acidos diluidos, que têem sobre elle uma acção analoga á que exercem sobre o phosphato tricalcico:

$$2CaHPO_4 + 2HCl = CaCl_2 + CaH_4(PO_4)_2$$
$$CaHPO_4 + H_3PO_4 = CaH_4(PO_4)_2.$$

Esta acção dos acidos é tanto mais rapida quanto menor fôr a cohesão do sal: o phosphato bicalcico sêcco expontaneamente dissolve-se, ou antes, é atacado mais rapidamente do que o sêcco na estufa; do mesmo modo o recente é mais promptamente soluvel do que o antigo.

O phosphato dicalcico é facilmente atacado pela agua, especialmente pela agua em ebullição, decompondo-se em phosphato tricalcico, insoluvel e acido phosphorico, que,

(1) Segundo Spica de 100° a 120°.

segundo Reichart, se combina com o phosphato dicalcico ainda inalterado para formar phosphato monocalcico:

$$3CaHPO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4$$
$$H_3PO_4 + CaHPO_4 = CaH_4(PO_4)_2.$$

Deste facto conclue-se que na preparação do phosphato dicalcico se deve fazer a lavagem do precipitado o mais rapidamente possivel, para evitar que o producto fique inquinado com phosphato tricalcico; comtudo, por mais rapida que seja a lavagem, rarissimas vezes o producto é isento de phosphato tricalcico.

A acção da agua fervente sobre o phosphato dicalcico foi de novo estudada, em 1894, por A. Joly e E. Sorel: os resultados das suas experiencias resumem-se no seguinte:

Projectando o sal crystallyzado $CaHPO_4 + 2H_2O$ na agua fervente, os crystaes perdem logo a sua transparencia, o liquido torna-se acido ao tornesol, e dissolve-se o phosphato monocalcico ao mesmo tempo que seforma um deposito amorpho de phosphato tricalcico. Continuando a ebullição, o phosphato tricalcico amorpho é substituido por um producto crystallizado, que contém quatro moleculas de phosphato dicalcico e uma molecula de phosphato tricalcico. Finalmente, augmentando a proporção do sal calcareo, formam-se ao mesmo tempo crystaes de phosphato dicalcico anhydro.

O phosphato dicalcico, quando calcinado ao rubro, converte-se em phosphato tricalcico, perdendo assim a propriedade de se tornar amarello quando humedecido com o azotato de prata.

Impurêzas. — O phosphato dicalcico do commercio contém geralmente as mesmas impurêzas que o tricalcico,

e além disso costuma ser falsificado com este. As impurêzas constantes são: o sulfato de calcio proveniente do sulfato de sodio, que existe quasi sempre no phosphato de sodio, mesmo no que vem com a designação de puro, e o phosphato tricalcico produzido durante a lavagem.

Encontra-se tambem muitas vezes o chloreto de sodio proveniente de uma lavagem incompleta.

Ensaio. — Reconhece-se o phosphato tricalcico porque o phosphato bicalcico, que o contém, não perde por completo com a calcinação a propriedade de se tornar amarello quando humedecido com a solução de azotato de prata.

Para o reconhecimento das outras impurêzas vid. o ensaio do phosphato tricalcico.

Usos. — O phosphato dicalcico é theoricamente menos absorvente e mais estimulante do que o tricalcico, porque contém menos cal e mais acido phosphorico.

Pelo facto de se dissolver nos acidos em maior quantidade do que o phosphato tricalcico, é o phosphato dicalcico muito empregado na preparação dos medicamentos arbitrariamente denominados chlorhydrophosphato, biphosphato, lactophosphato e citrophosphato de cal, dos quaes adiante fallaremos.

Phosphato monocalcico

(Syn. — Phosphato diacido de calcio. Phosphato monobasico de cal. Phosphato acido de cal. Biphosphato de cal.)

$$CaH_4(PO_4)_2 + 2H_2O = 270$$

Preparação. — I. *Processo do Codex.* — O Codex manda preparar o phosphato monocalcico extrahindo-o dos ossos calcinados (6 partes) por meio do acido sulfurico puro, de densidade igual a 1,84 (5 partes).

A operação conduz-se pelo mesmo modo que na preparação do phosphoro pelo processo classico (vid. pag. 25) até á altura em que se concentra o liquido acido até á consistencia xaroposa; no caso presente, deixa-se em repouso este liquido xaroposo para fazer crystallizar o phosphato monocalcico.

O producto assim obtido contém sempre sulfato de calcio e acido phosphorico livre.

II. — *Processo Cornélis.* — Para evitar estes inconvenientes aconselha Cornélis que se modifique o processo do Codex do seguinte modo. Em logar de concentrar até á consistencia xaroposa, evapora-se muito menos e ajunta-se ao liquido 10 % de alcool a 95°; precipita-se assim o sulfato calcio. Deixa-se repousar durante alguns dias, filtra-se, e ajunta-se um pouco de phosphato bicalcico para saturar o acido phosphorico livre: uma nova filtração separa o excesso de phosphato bicalcico; evapora-se em seguida e deixa-se crystallizar.

III. — *Processo de Fourcroy e Vauquelin.* — O melhor meio de obter o phosphato monocalcico puro consiste em

dissolver no acido phosphorico diluido o phosphato dicalcico ou o tricalcico, em proporções determinadas pelas equações:

$$[CaHPO_4 + 2H_2O](172) + H_3PO_4(98) = CaH_4(PO_4)_2 + 2H_2O$$
$$Ca_3(PO_4)_2(310) + 4H_3PO_4(392) = 3CaH_4(PO_4)_2.$$

Para 100 grammas de sal dicalcico, empregam-se 114 grammas de acido phosphorico a 50 % (densidade 1,35); e para 100 grammas de sal tricalcico, 254 grammas do mesmo acido.

Dissolve-se a frio o phosphato no acido; filtra-se, e reparte-se o liquido por crystallizadores, que se collocam ou em exsicadores contendo uma substancia avida de agua, ou numa estufa á temperatura de 50° a 55°; o phosphato monocalcico crystalliza. Lavam-se depois os crystaes com uma pequena quantidade de agua destillada, escorrem-se e seccam-se na estufa a 50°.

No *Précis de Pharmacie Chimique* de Crolas e Moreau, vem descripto, com o nome de Crolas-Ducher, um processo muito semilhante a este, e que consiste em juntar a um soluto diluido de acido phosphorico, phosphato tricalcico gelatinoso, bem lavado e recentemente preparado, até se produzir uma ligeira turvação, que se faz desapparecer pela addição de uma pequena quantidade de acido phosphorico; filtra-se e faz-se crystallizar como acima fica indicado.

Propriedades. — O phosphato monocalcico crystalliza em laminas nacaradas, muito deliquescentes, inodoras e de sabor acido não desagradavel.

Chimicamente puro, é insoluvel ou quasi insoluvel na

agua; mas é muito soluvel neste liquido em presença do acido phosphorico livre (1).

A agua decompõe-no; pela ebulição deposita-se phosphato bicalcico, e fica em dissolução sesquiphosphato de cal, que é indecomponivel (vid. pag. 120).

Aquecido a 100° perde a agua de crystallização e ao rubro transforma-se em metaphosphato de calcio (2).

Alguns autores põem em duvida a existencia do phosphato monocalcico na solução aquosa, admittindo sómente a de phosphatos acidos, taes como o sesquiphosphato.

Variedades commerciaes. — O phosphato monocalcico apresenta-se no commercio sob duas formas: no estado pastoso e no estado crystallino.

O phosphato pastoso é o que se obtém segundo o processo do Codex; é constituido por uma mistura de phosphato monocalcico, e acido phosphorico livre, e contém

---

(1) Crolas e Moreau (obr. cit.) dizem que o phosphato monocalcico, quando chimicamente puro, é insoluvel na agua. Segundo as experiencias de J. Stocklasa (Diccionario de Wurtz. 2.° supplemento) este sal, quando puro, dissolve-se em 200 partes de agua sem se desdobrar em acido phosphorico e phosphato dicalcico; em presença de vestigios de acido phosphorico é muito mais soluvel. O phosphato monocalcico para estas experiencias foi preparado saturando pelo phosphato tricalcico uma solução de acido phosphorico, e purificado depois por algumas crystallizações, seguidas de lavagens em alcool absoluto e em ether, para eliminar todo o acido phosphorico livre. Segundo o autor o phosphato monocalcico, no estado puro, não é hygroscopico.

(2) Segundo Spica a formação do metaphosphato tem logar em duas phases:

1.ª — $2CaH_4(PO_4)_2 = 3H_2O + 2HPO_3 + Ca_2P_2O_7$ (a 200°).
2.ª — $2HPO_3 + Ca_2P_2O_7 = H_2O + 2Ca(PO_3)_2$ (ao rubro).

sempre uma certa quantidade de sulfato de calcio. Alem disso nunca é constante na sua composição.

O phosphato crystallizado é o que se obtém pelos processos Fourcroy-Vauquelin ou Crolas-Ducher; é de composição constante e não contém senão a quantidade de acido phosphorico livre necessaria para que seja soluvel.

Impurêzas. — As mesmas do phosphato tricalcico e a mais o acido phosphorico livre.

Ensaio. — O acido phosphorico livre reconhece-se tratando o sal pelo alcool; o liquido alcoolico retém o acido, que abandonará pela evaporação, e que se caracteriza pelo molybdato de ammonio. Para o reconhecimento das outras impurêzas vide o ensaio do phosphato tricalcico.

Usos. — O phosphato monocalcico é actualmente o mais empregado dos phosphatos de calcio, porque em virtude da sua solubilidade é facilmente absorvido. Os medicamentos em que o phosphato monocalcico constitue a parte activa, não se costumam preparar directamente com este sal; obtêem-se partindo do phosphato dicalcico, que se transforma em monocalcico por meio de um acido. Da natureza d'este depende a do sal que no medicamento existe misturado com o phosphato monocalcico, assim como o nome do preparado: soluto ou xarope de chlorydrophosphato de cal, de lactophosphato de cal etc., (1).

Como o phosphato monocalcico é muito alteravel pelo

---

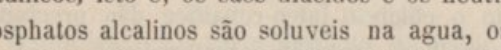
(1) Estes nomes são improprios porque dão a entender que se trata de combinações chimicas, quando na realidade estes medicamentos são apenas misturas.

calor, é necessario ter o cuidado de o dissolver sempre nos liquidos frios. É igualmente bom não lhe misturar saes, taes como os sulfatos, tartaratos ou phosphatos alcalinos, que, em contacto com elle, formam compostos insoluveis, susceptiveis de arrastar algumas vezes uma parte do acido phosphorico; sob este ponto de vista o vinho é um vehiculo defeituoso para o phosphato monocalcico.

Pyrophosphatos

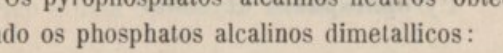
Propriedades. — O acido pyrophosphorico é tetrabasico, mas só são bem conhecidos os pyrophosphatos di e tetrametallicos, isto é, os saes diacidos e os neutros. Os pyrophosphatos alcalinos são soluveis na agua, os dos outros metaes são insoluveis; estes dissolvem-se porém nos acidos e, melhor ainda, num excesso de pyrophosphato alcalino.

Os pyrophosphatos alcalinos neutros obtêem-se calcinando os phosphatos alcalinos dimetallicos:



$$2Na_2HPO_4 = H_2O + Na_4P_2O_7;$$

os pyrophosphatos alcalinos acidos obtêem-se aquecendo a 213° os phosphatos alcalinos monometallicos:



$$2NaH_2PO_4 = H_2O + Na_2H_2P_2O_7 \text{ (1)}.$$

Os pyrophosphatos dos outros metaes obtêem-se por dupla decomposição entre os pyrophosphatos alcalinos e os saes metallicos soluveis.

---

(1) Se o aquecimento fosse até ao rubro o pyrophosphato acido transformava-se em metaphosphato.

Os pyrophosphatos só são empregados em medicina sob a fórma de saes soluveis. Na Pharmacopêa figura apenas o pyrophosphato de sodio, que serve unicamente para preparar o *soluto de pyrophosphato de ferro e sodio.*

Caracteres analyticos. — Os pyrophosphatos reconhecem-se pelas seguintes reacções:

1.ª — Com o azotato de prata dão precipitado branco de pyrophosphato neutro de prata, soluvel no acido azotico e no ammoniaco; o liquido fica neutro ou torna-se acido conforme o pyrophosphato fôr neutro ou acido;

2.ª — Com o chloreto de baryo dão precipitado branco soluvel nos acidos;

3.ª — Com o chloreto luteo-cobaltico dão precipitado amarello avermelhado (reacção caracteristica).

Pyrophosphato de sodio

(Syn. — Pyrophosphato tetrasodico. Pyrophosphato neutro de sodio)

$$Na_4P_2O_7 + 10H_2O = 446$$

Preparação. — Para preparar o pyrophosphato de sodio calcina-se numa capsula de platina, ao rubro sombrio, o phosphato de sodio préviamente secco a 100°:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O;$$

quando o producto está em fusão, verte-se sobre uma placa metallica, deixa-se arrefecer e pulveriza-se.

Quando se quer o sal em crystaes, dissolve-se este pó em 12 partes de agua fervente, concentra-se o liquido até marcar 1,20 no densimetro, e deixa-se crystallizar.

Propriedades. — O pyrophosphato de sodio apresenta-se sob a fórma de um pó branco amorpho, ou em laminas rhomboédricas incolores.

Tem sabor ligeiramente salgado, é inodoro, insoluvel no alcool, soluvel em 10 partes de agua; a sua solução na agua pura é inalteravel pela ebullição, mas em presença de um acido livre transforma-se em orthophosphato.

Quando puro é inalteravel ao ar; mas é efflorescente quando contém phosphato ou sulfato de sodio.

Em solução aquosa dá um precipitado *branco* com o azotato de prata e o liquido permanece neutro; em solução acidulada não coagula a albumina nem precipita pelo chloreto de baryo.

Impurêzas. — O pyrophosphato de sodio póde conter chloreto e sulfato de sodio, provenientes do phosphato de sodio com que foi preparado, e ainda phosphato de sodio devido a uma calcinação incompleta.

Ensaio. — Dissolvido na agua acidulada pelo acido azotico, não precipita pelo azotato de prata (ausencia do chloreto), nem pelo chloreto de baryo (ausencia de sulfato).

O phosphato de sodio reconhece-se pelo precipitado amarellado produzido pelo azotato de prata na sua solução aquosa.

Usos. — O pyrophosphato de sodio não se emprega directamente em therapeutica, e só serve para preparar os outros pyrophosphatos. Utiliza-se muito na douradura electro-chimica.

Pyrophosphato ferrico

$$Fe_4(P_2O_7)_3 = 746$$

Prepara-se precipitando a frio o pyrophosphato de sodio pelo soluto de chloreto ferrico em excesso (84 grammas de pyrophosphato dissolvido em agua e 156 de soluto de chloreto ferrico), e lavando por decantação, a baixa temperatura, o precipitado gelatinoso que se formou:

$$3Na_4P_2O_7 + 2Fe_2Cl_6 = Fe_4(P_2O_7)_3 + 12NaCl.$$

É um corpo branco amarellado, insoluvel na agua, muito soluvel no phyrophosphato de sodio, que com elle forma um sal duplo de composição variavel.

Pyrophosphato de ferro e sodio

Obtém-se aquecendo a banho maria 100 partes de pyrophosphato de sodio com 400 partes de pyrophosphato ferrico; a mistura, depois de liquefeita, estende-se sobre placas de vidro e secca-se na estufa (Codex). Este sal, cuja composição não é bem definida, apresenta-se em escamas ou palhetas brancas acinzentadas. A sua solução é quasi incolor, especialmente em presença de um leve excesso de sal sodico (Persoz).

Administra-se em solução, que se prepara lançando um soluto de chloreto ferrico, a pouco e pouco e agitando continuamente, sobre um soluto de pyrophosphato de sodio em que este sal está em excesso (1).

---

(1) A Pharmacopêa manda preparar o *Soluto de pyraphosphato de ferro e sodio* lançando o soluto do pyrophosphato sobre o do chlo-

Pyrophosphato de ferro citro-ammoniacal

Este sal que foi proposto por Robiquet, em 1857, para substituir os outros pyrophosphatos ferruginosos, em razão do seu sabor muito mais supportavel, prepara-se dissolvendo o pyrosphosphato ferrico num soluto de acido citrico bem neutralizado pelo ammoniaco, concentrando a solução a baixa temperatura, e terminando a evaporação sobre placas de vidro.

Apresenta-se em escamas ou palhetas de côr verde-garrafa, soluveis na agua. Contém proximamente 18 % de ferro.

Metaphosphatos

Propriedades. — Como o acido metaphosphorico é monobasico, os seus saes, os metaphosphatos, são monometalicos.

Os metaphosphatos alcalinos são soluveis; os dos outros metaes são insoluveis na agua e soluveis nos acidos.

Os metaphosphatos não se empregam em medicina.

Caracteres analyticos. — Os metaphosphatos reconhecem-se pelas seguintes reacções:

1.ª — Em soluções aciduladas coagulam a albumina (reacção caracteristica).

2.ª — Dão com o chloreto de baryo precipitado branco, soluvel nos acidos.

3.ª — Dão com o azotato de prata precipitado branco soluvel nos acidos azotico e chlorhydrico.

---

reto; por este modo a operação é mais demorada, porque se forma um precipitado de pyrophosphato ferrico, que só se dissolve quando o pyrophosphato de sodio está em excesso. Este soluto equivale ao *Phosphato de ferro de Leras* (Pharmacopêa).

CAPITULO III

COMPOSTOS ORGANICOS DO PHOSPHORO

Reconhecida a difficuldade da assimilação dos compostos mineraes do phosphoro, causa da sua inefficacia nos estados pathologicos em que seja necessario fornecer aquelle elemento ao organismo, tem-se procurado substituir aquelles compostos por outros que a chimica biologica nos mostra existirem nos seres vivos, e que se suppõem ser as proprias formas physiologicas sob que o phosphoro n'elles evoluciona, ou pelo menos os seus productos de integração ou de desintegração.

D'entre os numerosos compostos organicos phosphorados que a chimica biologica tem descoberto, só os glycerophosphatos e as lecithinas estão bem estudados sob o ponto de vista therapeutico; para os outros, esse estudo é ainda muito incompleto, razão porque o seu uso em medicina é por emquanto muito restricto.

Occupar-nos-hemos n'este capitulo sómente do acido glycerophosphorico e seus saes, e da lecithina.

A) ACIDO GLYCEROPHOSPHORICO E GLYCEROPHOSPHATOS

Acido glycerophosphorico

(Syn. — Acido phosphoglycerico).

$$C_3H_5(OH)_2H_2PO_4 = PO\begin{cases} OH \\ OH \\ O - C_3H_5 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \end{cases}$$

Sendo a glycerina um alcool triatomico e o acido phosphorico um acido tribasico, a combinação d'estas duas substancias pode, theoricamente, produzir um numero consideravel de esteres.

D'estes, o mais conhecido e mais importante é o ester que resulta da combinação de uma molecula de glycerina com uma molecula de acido phosphorico, com eliminação d'uma só molecula d'agua; é portanto um ester dibasico e dialcoolico.

O acido glycerophosphorico foi descoberto em 1846 por Pelouze, que o obteve fazendo reagir o anhydrido phosphorico com a glycerina, saturando depois pela baryta e decompondo finalmente pelo acido sulfurico o glycerophosphato de baryo formado. Este chimico obteve tambem muitos glycerophosphatos, por dupla decomposição entre o acido glycerophosphorico e saes metallicos soluveis.

Em 1894, Portes e Georges Prunier indicaram um processo de preparação baseado sobre o emprego do acido phosphorico ordinario, mas que exige um tempo mais longo. De então para cá outros processos têem sido propostos, especialmente com o fim de obter os glycerophosphatos.

O acido glycerophosphorico é dibasico; reagindo com as bases mineraes produz duas ordens de saes: — glycerophos-

phatos neutros e glycerophosphatos monometallicos ou monoacidos.

Não se pode obter isolado porque se decompõe rapidamente em presença da agua. As soluções acidas de glycerophosphatos, e o proprio acido, soffrem com effeito uma especie de retrogradação progressiva, que dá em resultado pôr em liberdade glycerina e acido phosphorico; por este motivo não é raro encontrar glycerophosphatos que precipitam a mistura magnesiana, sobretudo os que são conservados em solução.

Glycerophosphatos

Propriedades. — Como o acido glycerophosphorico é muito alteravel, preferem-se para os usos medicos os seus saes, que se conservam muito melhor.

Os saes neutros mostram-se sensivelmente mais estaveis do que os saes acidos, que se dissociam em presença da agua, para regenerar pela saponificação a glycerina e o acido phosphorico; distinguem-se as duas ordens de saes pela reacção ao tornesol, que é em harmonia com a sua composição.

Os glycerophosphatos alcalinos são facilmente soluveis na agua; os de calcio, de magnesio e de ferro só lentamente se dissolvem n'este liquido.

Os glycerophosphatos são insoluveis no alcool e no ether, soluveis na glycerina, nos alcalis e nos acidos, quando estes liquidos não são susceptiveis de precipitar as bases correspondentes (cal, magnesia, ferro).

Os glycerophosphatos metallicos actualmente usados são os de potassio, sodio, calcio, magnesio e ferro; mas tambem se propõe o emprego de glycerophosphatos de bases orga-

nicas (quinina, cocaina, etc.). O mais importante pela frequencia do seu emprego é o de calcio, que é de todos o melhor conhecido e o mais facil de obter no estado de pureza.

Caracteres analyticos. — Os glycerophosphatos podem reconhecer-se pelas seguintes propriedades:

1.ª — Em solução aquosa não precipitam pelos reagentes caracteristicos dos phosphatos (mistura magnesiana, molybdato d'ammonio, azotato de prata).

2.ª — Pela ebullição prolongada, as suas soluções, especialmente em presença dos acidos, adquirem a propriedade de precipitar pelos reagentes dos phosphatos.

3.ª — Os glycerophosphatos são destruidos pela calcinação, especialmente em presença dos carbonatos alcalinos, deixando um residuo de pyrophosphato, susceptivel de se transformar em phosphato.

Ensaio. — Os glycerophosphatos podem conter por incompleta purificação, ou em virtude de alteração, phosphatos, glycerina e esteres acidos ou neutros, que se podem formar conjuntamente com o acido glycerophosphorico.

Um glycerophosphato isento de phosphato não deve, quando em solução aquosa, precipitar pela mistura magnesiana, nem pelo azotato de prata.

Um glycerophosphato isento de glycerina e de esteres phosphoglycericos, deve ser completamente insoluvel no alcool absoluto.

Estes ensaios qualitativos são insufficientes para se avaliar a purêza de um producto commercial, e o melhor processo de analyse dos glycerophosphatos consiste na dosagem do acido phosphorico proveniente do acido glycerophosphorico.

Para fazer esta dosagem é necessario primeiro que tudo separar os phosphatos, caso elles existam, e depois transformar o glycerophosphato em phosphato, calcinando-o com carbonato de sodio, e fervendo o residuo com agua acidulada pelo acido chlorhydrico. Obtém-se assim um liquido que encerra todo o phosphoro do glycerophosphato sob a fórma de phosphato, e no qual se determina o acido phosphorico pelos processos usuaes.

Glycerophosphatos alcalinos

Os glycerophosphatos de potassio e de sodio não se poderam ainda obter crystallizados.

Preparam-se geralmente saturando uma solução de glycerophosphato de calcio, ou melhor de baryo, pelo carbonato ou pelo sulfato de sodio; filtrando para separar o carbonato ou sulfato precipitado, e concentrando a solução de modo a ella ficar contendo 50 % de glycerophosphato. A concentração deve-se fazer no vazio e a frio, para evitar a formação de uma certa quantidade de phosphato.

Os productos commerciaes contêem quasi sempre quanticades variaveis de phosphatos, provenientes da evaporação a quente da solução aquosa.

Apresentam-se sob a fórma de liquidos mais ou menos xaroposos, alcalinos ao tornesol e neutros á phenolphtaleina, muito soluveis na agua.

A sua composição é muito variavel em razão da maior ou menor quantidade de agua que contêem; são por este motivo medicamentos muito infieis.

Quando puros não devem apresentar as reacções dos phosphatos nem ceder nada ao alcool absoluto (ausencia de glycerina e seus esteres).

Glycerophosphato de calcio

(Syn. — Glycerophosphato neutro de calcio. Phosphoglycerato de calcio.)

$$PO \begin{cases} O > Ca \\ O \\ O - C_3H_5(OH)_2 + Aq \end{cases}$$

Preparação. — O glycerophosphato neutro de calcio costuma preparar-se pelos dois processos seguintes:

I. — *Processo de Lambotte.*

Aquece-se a fogo nu, e faz-se ferver durante meia hora, a seguinte mistura:

Acido phosphorico glacial em pó..... 250 g.
Glycerina officinal..... .. 500 g.

O acido dissolve-se na glycerina e a massa torna-se córada: deixa-se resfriar um pouco; ajunta-se-lhe agua e depois cal extincta até se produzir reacção fracamente acida: filtra-se, e no liquido precipita-se o glycerophosphato pelo alcool forte. Secca-se o precipitado ao ar ou na estufa.

II. — *Processo de G. Prunier.*

Aquece-se a 150°, num apparelho de refluxo, phosphato dicalcico com o seu peso de acido phosphorico e excesso de glycerina (approximadamente duas vezes o peso do acido phosphorico empregado). Logo que se formam vapores de acroleina, apaga-se o lume; o producto deve ser pouco córado (côr creme), e tornar-se-hia escuro se se aquecesse de mais; dissolve-se em agua a massa resfriada, e precipita-se pelo alcool o glycerophosphato produzido, que se secca e conserva em frascos bem rolhados.

Propriedades. — O glycerophosphato de calcio apresenta-se sob a fórma de um pó leve, crystallino, branco, possuindo muitas vezes um leve cheiro de acroleína.

É soluvel em proximamente 20 partes de agua fria, insoluvel no alcool forte e no ether, e quasi insoluvel na agua fervente. As suas soluções aquosas são muito alteraveis, enchendo-se rapidamente de microbios e de bolores de toda a especie (A. Robin); por este motivo só podem ser conservadas em ampolas ou tubos fechados á lampada.

A acção moderada do calor decompõe-no e transforma-o parcialmente em phosphato dicalcico: calcinado fortemente, dá um residuo constituido por pyrophosphato de calcio.

Segundo Adrian e Trillat, o acido sulfurico, ajuntado a pouco e pouco e a frio, transforma o glycerophato num sal acido. $Ca\,[H_2PO_4C_3H_5(OH)_2]_2$, eliminando-lhe sómente metade da cal que contém.

Impurêzas e falsificações. — O glycerophosphato de calcio póde reter, em virtude da difficuldade que ha em o purificar, phosphato monocalcico e alguma glycerina.

Falsificam-no com carbonato e phosphato de calcio, e substituem-no algumas vezes por uma mistura de phosphato mono e tricalcico. Incompletamente purificado, póde manifestar o cheiro do alcool desnaturado que se emprega para a sua preparação.

Ensaio. — Reconhece-se o phosphato monocalcico tratando uma solução aquosa do sal pelos reagentes dos phosphatos.

Para reconhecer a glycerina, trata-se o sal pelo alcool forte; filtra-se, deixa-se evaporar o alcool e calcina-se: havendo glycerina, desenvolve-se acroleína, de cheiro irritante, e fica um residuo negro.

Reconhece-se o carbonato de calcio pela effervescencia com os acidos.

Dosagem. — Os glycerophosphatos de calcio commerciaes differem geralmente entre si: uns são neutros, outros acidos e outros alcalinos ao tornesol, e a proporção de anhydrido phosphorico que contêem varia de 21 a 33% sem que por isso estejam falsificados. Estas differenças são attribuidas á quantidade de agua de crystallização, que pode ser variavel, e ao facto de se poderem produzir na acção da glycerina sobre o acido phosphorico, saes de constituição um pouco differente. O sal puro e anhydro deve conter 33,80% de P_2O_5 e 26,66 de cal. A dosagem do acido phosphorico faz-se pelo modo indicado a pag. 107.

Usos. — O glycerophosphato de calcio foi introduzido na therapeutica, em 1894, por Albert Robin, que o recommenda em todos os casos em que seja necessario estimular a actividade da nutrição nervosa. Prescreve-se na neurasthenia, na phosphaturia, nas convalescenças das doenças graves, etc.

O glycerophosphato de cal não é toxico; administra-se na dose de 0g,30 a 2 grammas por dia, em hostias, em solução, em xarope, em injecções hypodermicas e especialmente sob a forma de sacchareto granulado.

As soluções alteram-se rapidamente sendo invadidas por microorganismos e bolores, e decompondo-se o glycerophosphato em glycerina e phosphato dicalcico.

Segundo Jacquemaire evitam-se estes inconvenientes saturando-as de acido carbonico.

Glycerophosphato de magnesio

$$PO\begin{cases} O>Mg \\ O \\ O-C_3H_5(OH)_2 \end{cases} + Aq$$

É um pó crystallino, branco, de propriedades analogas ás do glycerophosphato de calcio, e que se prepara do mesmo modo. Admitte-se para este composto a fórmula acima escripta, por analogia com a do correspondente sal de calcio.

Glycerophosphato de ferro

Apresenta-se em palhetas amarello-esverdeadas, soluveis lentamente na agua fria, mais rapidamente a quente, dando-se ao mesmo tempo o desdobramento do glycerophosphato em sal acido, que fica dissolvido, e sal basico, que se precipita; este phenomeno é tanto mais accentuado quanto mais elevada é a temperatura e maior a diluição do soluto. Deve por isso effectuar-se a dissolução a frio e em pouca agua (4 a 5 partes).

Alem deste glycerophosphato, que é o ordinario, ha ainda outros que tem sido preparados especialmente por Cheynet e por Delage. Todos são muito alteraveis.

B. **Lecithinas**

Dá-se o nome generico de lecithinas ás combinações do acido glycerophosphorico com um ou muitos acidos gordos e com uma base organica azotada, em particular a

cholina. Os acidos gordos, que entram na combinação, são geralmente os acidos palmitico, estearico e oleico.

A fórmula eschematica geral das lecithinas é:

$$PO\begin{cases} O-R \\ OH \\ O-C_3H_5\begin{cases} C_nH_{2n-1}O_2 \\ C_mH_{2m-1}O_2 \end{cases} \end{cases}$$

em que R designa o radical que resulta de suprimir OH a uma base organica azotada (cholina, nevrina, betaína, etc.) e em que $C_nH_{2n-1}O_2$ e $C_mH_{2m-1}O_2$ representam residuos halogenicos de acidos gordos. Muitas vezes é $m = n$ como no caso da lecithina ordinaria.

As lecithinas encontram-se na gemma d'ovo, num grande numero de tecidos ou liquidos do organismo animal (cerebro, figado, capsulas suprarenaes, leite, etc.), e em diversas partes dos vegetaes (lentilhas, feijões, cogumelos, etc.).

A lecithina mais abundante e mais bem conhecida é a que resulta da combinação do acido glycerophosphorico com duas moleculas de acido estearico ($C_{18}H_{36}O_2$) e uma molecula de cholina — hydrato de trimethyl-oxyethyl-ammonio.

$$OH-C_2H_4-N\begin{cases} (CH_3)_3 \\ OH \end{cases}.$$

Lecithina

(Syn. — Diestearo-glycerophosphato de cholina.
Diestearo-glycerophosphato de trimethyl-oxyethyl-ammonio.
Lecithina diestearica. Lecithina do ovo.)

$$C_{44}H_{90}PNO_9 = 807 \text{ ou } PO\begin{cases} O-C_2H_4-N\begin{cases}(CH_3)_3\\ OH\end{cases} \\ OH \\ O-C_3H_5\begin{cases}C_{18}H_{35}O_2\\ C_{18}H_{35}O_2\end{cases}\end{cases}$$

Preparação. — A lecithina encontra-se muito disseminada em a natureza, mas quasi sempre em pequenas quantidades; onde existe em mais abundancia é no cerebro e nos ovos.

A preparação da lecithina é uma operação muito delicada, qualquer que seja o processo empregado, porque é uma substancia muito alteravel.

Extrahe-se industrialmente do cerebro ou dos ovos por varios processos; os principaes são os seguintes:

I. — *Processo de Strecker.* — Strecker trata a gemma do ôvo pelo ether alcoolizado quente, para extrahir a lecithina; elimina o ether por evaporação; depois, pela addição de chloreto de platina, obtém um precipitado de chloroplatinato de licithina, que é decomposto no meio ethereo pelo hydrogenio sulfurado.

II. — *Processo de Diakonow.* — Por este processo obtém-se não só a lecithina diestearica, mas tambem a dioleica e a dipalmitica. Diakonow trata pelo alcool forte a gemma do ovo previamente exgotada pelo ether, e, resfriando-a a —10°, obriga a depositar-se a lecithina dioleica crystallizada.

O liquido alcoolico, evaporado no vazio, deixa depositar

lecithina diestearica; emfim, o ether da lavagem do principio dá, pela evaporação, uma lecithina dipalmitica.

Este processo é usado tambem para a extracção das lecithinas do cerebro.

Propriedades. — A lecithina diestearica pura é branca, crystallina, com o aspecto de cera, mas tão alteravel que é quasi impossivel obtê-la neste estado. Apresenta-se habitualmente numa massa mais ou menos molle, hygroscopica, de cor variavel entre o amarello-palha e o amarello escuro carregado, segundo a temperatura da excicacção. No producto commercial existem geralmente as tres lecithinas: oleica, palmitica e estearica.

Altera-se ao ar, tornando-se mais molle e escurece especialmente á superficie: é muito soluvel no alcool forte, soluvel no chloroformio, no ether e no sulfureto de carbono, menos soluvel nos oleos, na benzina e no ether de petroleo, insoluvel na glycerina. Intumesce-se na agua, especialmente na agua quente, mas sem se dissolver: aquecida, amollece, cora-se a partir de 55.°, funde entre 90° e 100.°, e em seguida arde com chamma fuliginosa. As bases desdobram-na em cholina e acido diastearo-glycerophosphorico, que ha de ainda transformar-se em phosphato, estearato e glycerina.

O succo pancreatico transforma-a em acido gordo, acido glycerophosphorico e cholina.

Caracteres analyticos. — Reconhece-se a licithina pelas seguintes reacções:

1.° — O chloreto de platina produz nas soluções alcoolicas da lecithina precipitado amarello, *soluvel no ether*.

2.ª — A lecithina calcinada com uma mistura de azotato de potassio e de carbonato de sodio, dá um residuo que apresenta as reacções dos phosphatos.

Ensaio. — As lecithinas contêem muitas vezes, devido a má purificação, gorduras estranhas e materias albuminoides, e são muitas vezes falsificadas com phosphatos e glycerophosphatos.

Um producto completamente isento destas impurêzas, deve dissolver-se por completo no alcool e no ether, ficando os soluções perfeitamente limpidas.

O melhor meio de analysar os productos commerciaes consiste em determinar a sua percentagem em phosphoro, o que se faz facilmente transformando, pela calcinação, as lecithinas em phosphato que depois se analysa.

A percentagem em phosphoro de uma boa lecithina não deve ser inferior a 3,7 %, o que indicaria uma má purificação, nem superior a 4,1 %, o que indicaria a falsificação com phosphatos ou productos analogos. Comtudo, a maior parte dos productos commerciaes não falsificados não costuma conter mais de 2,9 a 3,2 % de phosphoro.

Usos. — A lecithina emprega-se para auxiliar o crescimento e a formação das creanças, para combater a phosphaturia, as anemias, a neurasthenia, a chlorose, emfim em todos os casos em que seja necessario levantar as forças deprimidas.

A lecithina, que não é toxica, administra-se na dose de 0,^{g}10 a 0,^{g}50 por dia, em injecções subcutaneas dissolvida num oleo, em capsulas, saccharetos granulados e em pilulas de 0,^{g}05.

CAPITULO IV

EXPERIENCIAS COM O PHOSPHATO DICALCICO

As experiencias que fizemos com o phosphato dicalcico, e que neste capitulo vamos relatar, foram motivadas não só por vermos prescriptas em varios livros quantidades muito differentes do mesmo acido para dissolver pesos iguaes de phosphato dicalcico, mas tambem, e principalmente, pelo facto de nelles se dizer que a acidez dos solutos obtidos não é constante, variando entre limites por vezes muito grandes (1).

Estes factos preoccuparam-nos sempre, porque os acha-

---

(1) No *Précis de Pharmacie chimique* de Crolas et Moreau, vem indicada, a pag. 287, uma quantidade de acido chlorhydrico variavel entre 15 e 50 grammas, para dissolver 25 grammas, de phosphato dicalcico; num artigo de Adrian, transcripto na gazeta de Pharmacia de novembro de 1891, diz este autor que 100 grammas de phosphato dicalcico recentemente preparado e em estado gelatinoso, se dissolvem em 65 grammas de acido chlorhydrico, em quanto que a mesma quantidade do sal secco exige 100 grammas, de mesmo acido; o Sr. Vicente de Seiça, num artigo publicado no mesmo jornal em abril de 1899, e em que relata umas experiencias a que procedeu com o phosphato dicalcico, diz ter notado que este sal «á medida que se vai distanciando da epocha da sua preparação, precisa cada vez mais de qualquer dos acidos para se dissolver, dando em resultado que, um producto antigo, dará uma solução fortemente acida, o que é sobre modo inconveniente».

vamos inexplicaveis em virtude de considerações de ordem chimica faceis de deduzir, e que passamos a expôr.

O phosphato dicalcico é, como vimos, um sal praticamente insoluvel na agua, mas que sob a influencia dos acidos empregados em quantidade sufficiente, se transforma completamente em phosphato monocalcico soluvel: operando em presença da agua, e com um acido que não produza um sal de calcio insoluvel, o phosphato dicalcico desapparece completamente, obtendo-se uma solução limpida:

$$2CaHPO_4 + 2HCl = CaCl_2 + CaH_4(PO_4)_2$$
$$CaHPO_4 + H_3PO_4 = CaH_4(PO_4)_2, \text{ etc.}$$

Em virtude destas equações, as quantidades de phosphato e de acido que reagem são sempre constantes, e são determinadas pelas seguintes proporções em que P rapresenta o pêso do phosphato e P′ o do acido:

P : P′ : : 136 : 36,5 no caso do acido chlorhydrico
P : P′ : : 136 : 98 » » » phosphorico

e analogamente para os outros acidos.

Na pratica é necessario entrar em consideração com a agua de crystallização que o sal geralmente contém, e que representa 20,93 % do seu pêso total ($CaHPO_4 = 136$; $CaHPO_4 + 2H_2O = 172$); neste caso as proporções são as seguintes:

P : P′ : : 172 : 36,5
P : P′ : : 172 : 98 (suppondo que o sal contém *toda* a agua de crystallização).

A agua de crystallização influe evidentemente na quantidade d'acido necessario para dissolver pesos iguaes d'um phosphato anhydro ou d'um phosphato hydratado, mas não

é sufficiente para explicar as differenças indicadas por Crolas et Moreau e por Adrian e as que o Sr. Seiça encontrou nas suas experiencias (vid. nota da pag. 151).

No que de modo algum a agua de crystallização pode influir, é no facto de um phosphato dicalcico antigo dar uma solução fortemente acida.

O Sr. Seiça attribue a diminuição progressiva da solubilidade do phosphato dicalcico *á perda d'agua de crystallização e polymerização da molecula, tornando-se maior a força de cohesão.*

Perante as equações que exprimem a acção dos acidos sobre o phosphato dicalcico, estas razões não explicam a nosso vêr que um peso P de sal, que deve reagir com um peso P′ de acido, só reaja com um peso $P'' > P'$, como se nota nas experiencias a que o sr. Seiça procedeu, pela razão bem simples de que nem a cohesão nem a polymerização da molecula augmentam ou diminuem a quantidade de massa que ha de ser atacada pelo acido. O que a cohesão pode fazer é difficultar a reacção, augmentando o tempo necessario para o sal se transformar completamente em phosphato soluvel.

A influencia, aliás vulgarissima, que a cohesão exerce não só sobre os phenomenos de dissolução, mas tambem sobre as reações chimicas, pareceu-nos que podia ser a causa do desacordo tão grande que se nota entre as previsões theoricas e os resultados praticos.

Foi neste sentido que orientamos as nossas experiencias, procurando verificar que a mesma quantidade de phosphato dicalcico se dissolve sempre na mesma quantidade de um determinado acido.

Para isso, preparamos expressamente o phosphato dicalcico pelo processo do Codex, descripto a pag. 124 d'este trabalho (precipitação a frio do phosphato de sodio pelo

chloreto de calcio em presença de uma pequena quantidade de acido chlorhydrico), tendo previamente verificado a pureza das substancias empregadas (1), e fazendo depois a lavagem do producto obtido de modo a privá-lo completamente do chloreto de sodio formado na reacção.

Pesamos num vidro de relogio, em balança de precisão, dois grammas do phosphato, ainda humido, usando do seguinte processo:

7 gr.,5 = vidro + 2 gr.,045

7 gr.,5 = vidro + 0 gr.,045 + mais phosphato.

Pelo mesmo modo pesamos mais três vidros com 2 grammas de substancia em cada um; um d'elles foi posto a seccar na estufa a 30°, outro a 80° e terceiro a uma temperatura approximadamente de 115°.

Ao phosphato do vidro restante, depois de dividido em 20cc de agua destillada, juntamos a pouco e pouco, por meio de uma galheta de Mohr, acido chlorhydrico, agitando sempre até á dissolução completa do phosphato; gastaram-se nesta operação 0cc,9 de acido.

Mantivemos durante 5 horas os 3 vidros nas estufas ás temperaturas referidas, e depois, procedendo como anteriormente, observamos o seguinte:

1.° — O phosphato secco a 30° dissolveu-se promptamente nos 0cc,9 de acido.

2.° — O phosphato secco a 80° dissolveu-se naquella quantidade d'acido passados 4 minutos.

---

(1) É indispensavel fazer-se esta analyse para se obter um producto puro e em especial *isento de sulfato de calcio*, impuréza que diminuiria a solubilidade do phosphato nos acidos. De três amostras de phosphato de sodio, duas com a designação de puro e a outra com a de chimicamente puro, só esta estava completamente isenta de sulfato de sodio.

3.º — O phosphato secco a 115º dissolveu-se tambem naquella quantidade de acido, mas sómente depois de decorridos 55 minutos, durante os quaes agitamos o liquido frequentes vezes.

Por estes resultados, vê-se immediatamente que a exsiccação a temperaturas elevadas não é causa do phosphato dicalcico precisar de maior quantidade de acido para se dissolver do que precisava antes de ser submettido á acção do calor; a exsiccação simplesmente difficulta a acção dos acidos, porque augmenta a cohesão do sal (1).

Estamos plenamente convencidos de que a acção lenta, exercida pelo tempo sobre o phosphato dicalcico, é analoga á que o calor produz rapidamente sobre o mesmo sal. Apesar d'isso desejariamos verificá-lo por meio de experiencias identicas ás do Sr. Seiça. Na impossibilidade manifesta de procedermos do mesmo modo que aquelle sr., procuramos comtudo provar que 1gr,25 de phosphato dicalcico nunca exige para se dissolver uma quantidade de acido chlorhydrico gazoso superior a 0gr,3354, ou 0gr,945 de acido de densidade igual a 1,18 (2), quantidade esta correspondente ao sal perfeitamente anhydro. Obtivemos com este fim varias amostras de phosphato dicalcico de que nos não podémos utilizar,

---

(1) Como empregamos o phosphato dicalcico ainda com bastante humidade, poder-se-hiam suscitar duvidas sobre se as quatro porções pesadas conteriam a mesma quantidade de agua. Tivemos o cuidado de o verificar por meio de um vidro testemunha contendo tambem 2 grammas de substancia, e que seccamos a 30º conjuntamente com o outro destinado á experiencia. Passadas as 5 horas verificamos que a differença entre a perda de peso dum e a do outro era insignificante (0º0025).

(2) Esta densidade é a do acido chlorhydrico puro da Pharmacopéa. O acido desta densidade contém 35,39% de HCl segundo a tabella de Lunge.

porque todas ellas continham sulfato de calcio. Limitamo-nos sómente a fazer a experiencia com o phosphato por nós preparado, depois de secco na estufa durante 50 horas, a uma temperatura proximamente de 115°.

1gr,25 deste phosphato (que ainda não tinha perdido toda a agua de crystallização) dividido em 50cc de agua destillada dissolveu-se completamente ao fim de 4 horas em 0cc,8 de HCl de densidade de 1,18, quantidade correspondente a 0gr,944 e que pouco differe de 0gr,945.

A mesma quantidade d'este phosphato gastou 7,cc de acido para se dissolver promptamente. A comparação destes resultados uns com os outros explica-nos a razão porque se diz usualmente que o phosphato dicalcico é um corpo de solubilidade variavel, e ao mesmo tempo mostra-nos claramente porque é que a acidez dos solutos é por vezes extremamente pronunciada.

A conclusão pratica parece-nos dever ser a seguinte:

Para solubilizar 25 grammas de phosphato dicalcico anhydro, o pharmaceutico não precisa empregar mais de 19 grammas de acido chlorydrico de densidade 1,18 (Pharmacopêa); e para a mesma quantidade de sal hydratado, nunca deve exceder o maximo de 15 grammas do mesmo acido.

Analogamente, empregando como solubilizante o acido phosphorico medicinal (Pharmacopêa), não deve exceder os limites 180 gr. e 142 gr., respectivamente para o sal anhydro e hydratado.

Por falta de elementos não damos as indicações relativas á solubilização pelo acido lactico.

THÈSES

1.ª Cadeira

A Posologia não é da competencia do pharmaceutico.

2.ª Cadeira

A agua de crystallização do phosphato dicalcico, é o unico factor que influe na quantidade d'acido necessario para solubilizar o sal.

3.ª Cadeira

Os medicamentos obtidos pela dissolução do phosphato dicalcico á custa d'um acido, devem ser substituidos por outros preparados com o phosphato monocalcico.

4.ª Cadeira

Os caracteres do acido phosphorico, mencionados na Pharmacopêa, são insufficientes para garantir a purêza d'esta substancia.

(*Regulamento de 27 de novembro de 1903.* — Art. 73.º)

INDICE DAS MATERIAS

C) *Saes metallicos dos oxacidos do phosphoro*

CAPITULO III

Compostos organicos do phosphoro

A) *Acido glycero-phosphorico e glycerophosphatos*

B) *Lecithinas*

CAPITULO IV

Experiencias com o phosphato dicalcico

Theses

ERRATAS

Pag.	*Lin.*	*Erro*	*Emenda*
29	9	$CaPO_3$	$Ca(PO_3)_2$
34	11	H_2O	$2H_2O$
35	13 (Seg. memb. da eq.)	10C	10CO
41	12	phosphorico	phosphoroso
66	28	funde-se	funde
81	12 (nota)	$4H_3PO_4$	H_3PO_4
86	27	azotico	acetico
91	6	0,00053	0,00052
92	4 (nota)	0,21734	0,72448
95	23	tem formula	tem por formula
95	3 (nota)	$(NH_3)_{12}Cl_6CO_2$	$(NH_3)_{12}Cl_6Co_2$
98	19	$Ca(H_2PO_3)_2$	$Ca(H_2PO_2)_2$
107	17	$\frac{P_2O_5}{H_3PO_4} = \frac{142}{98} = \frac{X}{Y}$	$\frac{P_2O_5}{2H_3PO_4} = \frac{142}{196} = \frac{X}{Y}$
115	5	disodico	monosodico
155	19	$0^{gr},945$	$0^{gr},9477$
156	9	»	»

Na pagina 109, linha 11, supprima-se a equação:

$$(NH_4)_2HPO_4 + NH_3 = (NH_4)_3PO_4.$$

1904

A. SOBRAL - DISSERTAÇÃO DE CONCURSO

PHARMACIA