

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

1872. Heft III.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1872.

In Commission bei G. Franz.

Herr Erlenmeyer hält einen Vortrag

„Ueber einige Eigenschaften der Calciumphosphate und des Calciumsulfats.“

Jedermann weiss, welche wichtige Rolle die phosphorsäurehaltigen Düngemittel in der Landwirthschaft spielen. Ganz besonders sind es die sog. Superphosphate, welche sich einer ausgedehnten Anwendung von Seiten der rationell wirthschaftenden Landwirthe erfreuen.

Als Superphosphate bezeichnet man alle die Düngpräparate, aus welchen ein Theil und meistens der grösste Theil der darin enthaltenen Phosphorsäure durch Wasser ausgezogen werden kann, während ein anderer geringerer Theil in unlöslicher Form im Rückstande bleibt.

In neuerer Zeit ist nun wiederholt die Beobachtung gemacht worden, dass manche Superphosphate nach längerem Aufbewahren weniger Phosphorsäure, als kurz nach ihrer Darstellung an Wasser abgeben. Dieses Minus von löslicher Phosphorsäure bezeichnen die Fabricanten und Agriculturchemiker als „zurückgegangene Phosphorsäure“.

Da man nun im Handel den Werth eines Superphosphats nach dem Gehalt an löslicher Phosphorsäure, oder genauer ausgedrückt, nach der Menge von Phosphorsäure, welche ihm durch Wasser entzogen werden kann, zu schätzen pflegt, so waren natürlich Producenten und Consumenten in gleichem Grade interessirt, die Ursachen des Zurückgehens der löslichen Phosphorsäure kennen zu lernen.

Aus der Literatur, welche über die Versuche, diese Frage zu beantworten, vorliegt, ersieht man, dass die meisten Forscher das Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure

chemischen Processen zuschreiben, durch welche lösliche Phosphate in unlösliche übergeführt werden. Nur Birnbaum hält es für möglich, dass es dadurch bedingt sei, dass durch Wasseranziehen aus der Luft das Gewicht der Superphosphate vermehrt wird und dadurch natürlich ihr Procentgehalt an löslicher Phosphorsäure entsprechend geringer erscheint.

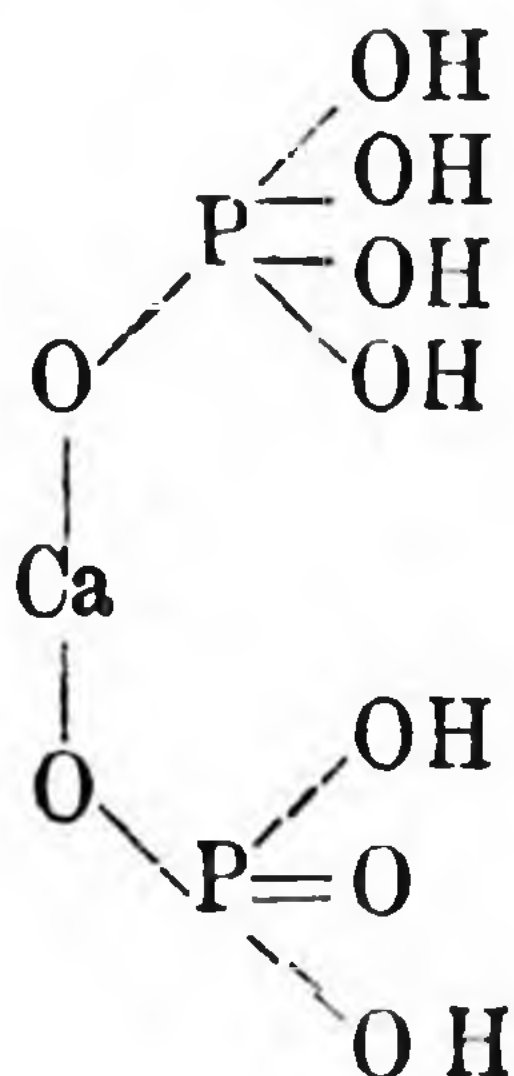
Da ich mich früher mit dem Studium der phosphorsauren Salze und mit Untersuchung der Superphosphate beschäftigt hatte, so habe ich auch die einschlagende neuere Literatur mit Interesse verfolgt und daraus die Ueberzeugung gewonnen, dass sich die vorliegende Frage nur so endgültig entscheiden lässt, dass man alle die Verbindungen, welche als Gemengtheile der Superphosphate beobachtet worden sind, beziehungsweise darin angenommen werden müssen, in chemisch reiner Form darstellt und deren Zusammensetzung wie physikalische und chemische Eigenschaften einem eingehenden Studium unterwirft.

Ich habe ein solches Studium begonnen, da dasselbe aber ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt, so habe ich mich entschlossen, die gewonnenen Resultate in mehreren Abtheilungen zu veröffentlichen. Heute erlaube ich mir, über die drei Calciumphosphate und über das Calciumsulfat Einiges zu berichten.

1) Monocalciumphosphat. Ich habe schon im Jahre 1857 die Zusammensetzung und Eigenschaften desselben angegeben. Die Zusammensetzung des krystallisirten Salzes, welches ich in gut ausgebildeten Tafeln von $1\frac{1}{2}$ Centimeter Seite dargestellt habe, ergibt sich aus der folgenden empirischen Formel:



Die folgende rationelle Formel halte ich für den wahrscheinlichsten Ausdruck seiner Constitution.



Die Krystalle verwittern bei 100° unter Abgabe eines Mol. Gew. Wasser. Der Rückstand nimmt aber an der Luft liegend das verlorene Wasser wieder auf und zeigt nach 3 bis 4 Tagen das ursprüngliche Gewicht, das sich in der Folge nicht mehr ändert.

Den früheren Beschreibungen dieses Salzes entgegen, hatte ich gefunden, dass es nicht hygroskopisch ist, sondern sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft vollkommen unverändert erhält. Birnbaum hat es aber wieder als hygroskopisch bezeichnet. Wenn er aus dem Umstand, dass das krystallisirte Salz in feuchte Luft gebracht in 10 Tagen Flüssigkeitsbildung zeigt und in 16 Tagen durch Wasseranziehung sein Gewicht verdoppelt, den Schluss zieht, das Salz sei hygroskopisch, so muss er auch krystallisiertes kohlensaures Natron, Bittersalz und Kupfervitriol, die sich nach meinen Versuchen ganz analog verhalten, für hygroskopische Salze erklären.

Ich habe mich von Neuem überzeugt, dass krystallisiertes Monocalciumphosphat, wenn ihm keine freie Phosphorsäure anhängt, an freier Luft in einem kleinen Laboratoriumsraum, in welchem den ganzen Tag wässrige Flüssigkeiten auf gewöhnlichen Wasserbädern abgedampft wurden, innerhalb 36 Tagen bei 11 Wägungen sein Gewicht nicht geändert hatte, während dasselbe Salz unter einer Glocke über Wasser

bei derselben Temperatur wie oben in zehn Tagen um das 2,4fache seines Gewichtes zunahm und dann aus einer Flüssigkeit und einem festen Körper bestand. Es waren kaum 2 Tage nöthig, um die zerflossene Masse an freier Luft wieder vollkommen zu trocknen.

Bezüglich des Verhaltens zu Wasser hatte ich früher gefunden, dass das krystallisirte Monocalciumphosphat beim Uebergiessen mit kaltem Wasser zum Theil zersetzt wird unter Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages von der Zusammensetzung $\text{Ca H}_5 \text{PO}_6$ und Bildung freier Phosphorsäure, dass die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit beim Kochen einen neuen Niederschlag von der Zusammensetzung Ca H PO_4 fallen lässt.

Birnbaum gibt dagegen an, dass das Salz in kaltem Wasser vollständig löslich sei und dass die so entstandene Lösung bei gewissen Verhältnissen von Salz und Wasser sich erst beim Sieden zersetzt.

Bei Wiederholung der Versuche über das Verhalten des krystallisirten Monocalciumphosphats zu Wasser fand ich, dass das Salz immer Zersetzung erleidet, wenn man es mit weniger als der 100fachen Menge Wasser übergiesst. Bringt man aber eine kleine Quantität des Salzes rasch unter Schütteln mit der 100fachen Menge Wasser zusammen, so löst es sich in kurzer Zeit vollständig auf. Freilichwohl überzeugte ich mich auch, dass der Niederschlag, welcher sich beim Uebergiessen des Monocalciumphosphats mit der 10fachen Menge Wasser gebildet hatte, sich allmählig in der überstehenden Flüssigkeit auflöste und nach 3 Wochen (bei täglichem Schütteln) vollständig verschwunden war. War die 40fache Menge Wasser angewendet worden, so erfolgte die Lösung in einigen Tagen. Allein alle Flüssigkeiten, sowohl die, welche von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt waren, als auch die vollkommenen Lösungen, diejenige mit einbegriffen, welche auf 1 Theil Salz 100 Theile Wasser

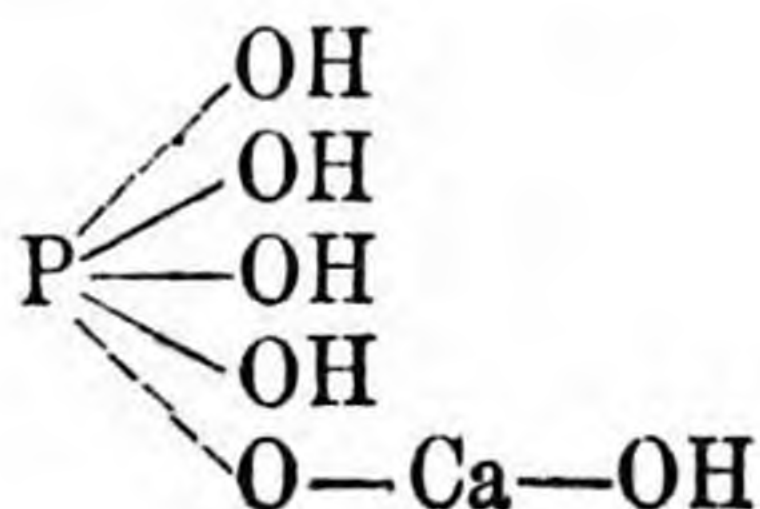
enthielt, schieden beim Kochen einen Niederschlag ab, während Birnbaum angibt, dass eine Lösung von dem letzteren Verhältniss ohne Fällung gekocht werden könnte.

Ueber das Verhalten des Monocalciumphosphats zu Alkohol sind von Berzelius und Raewsky verschiedene Angaben gemacht worden, welche vermuthen lassen, dass der Alkohol allmählig zersetzend wirkt, aber das noch unzersetzte Monocalciumphosphat nicht auflöst. Ich habe gefunden, dass beim Behandeln von krystallisirtem Monocalciumphosphat mit kaltem absolutem Alkohol nach 2 Tagen nur Phosphorsäure in Lösung geangen war und der Rückstand ein Verhältniss von 6 CaO zu 5, 7 P₂ O₅ enthielt.

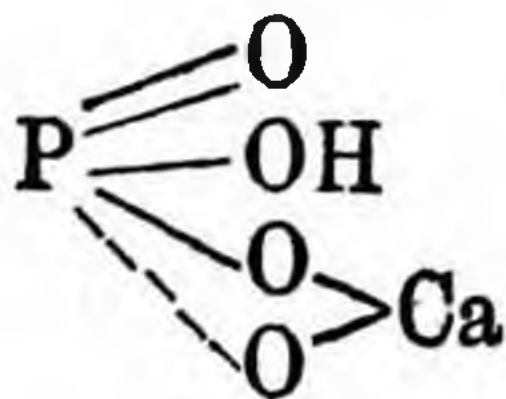
Als aber eine gewisse Menge Monocalciumphosphat mit dem 50fachen Gewicht absoluten Alkohols eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht worden war, hatte es sich vollkommen zersetzt in freie Phosphorsäure, welche der Alkohol vollständig gelöst hatte und in Ca H PO₄, das sich niedergeschlagen hatte. Dasselbe Resultat wurde mit 30 Theilen absoluten Alkohols nach zweistündigem Kochen erhalten.

Absoluter Aether lässt das reine Monocalciumphosphat ganz unverändert. Ein Salz, welchem noch Mutterlauge anhängt, kann durch Schütteln mit Aether vollkommen gereinigt werden.

2) Dicalciumphosphat. Aus dem Obigen ist zu ersehen, dass sich zwei verschieden zusammengesetzte Dicalciumphosphate bilden, je nachdem man das Monocalciumphosphat mit kaltem oder siedendem Wasser resp. siedendem Alkohol behandelt. Das erstere hat die Zusammensetzung Ca H₅ PO₆ und meiner Ansicht nach die Constitution, welche durch folgende Formel dargestellt ist:



Das letztere hat die Zusammensetzung Ca H PO_4 ; seine Constitution findet ihren Ausdruck in der Formel:



Ganz besonders interessant ist das erstere Salz; wenn man es bei 100° erhitzt, so verliert es so allmähig Wasser, dass ein 150 stündiges Erhitzen nöthig ist, um es auf ein constantes Gewicht zu bringen. Wenn man es täglich 4 bis 5 mal mit Wasser befeuchtet, so hat es schon nach 60 Stunden ein constantes Gewicht angenommen. Im trockenen Luftstrom bei 100° erhitzt, gibt es in 36 Stunden 2 Mol. Gew. Wasser ab. Mit Wasser gekocht verliert es dieselbe Menge Wasser in einer halben Stunde. Nach 24 stündigem Kochen am Rückflusskühler zeigte das Wasser nur eine sehr undeutliche saure Reaction, während Bäckcker angibt, dass man eine Lösung von saurem phosphorsaurem Kalk bekomme, die Lackmus stark röthe. Nach einstündigem Kochen mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler zeigte sich das Salz unverändert. Als es in einem zugeschmolzenen Rohr eine Stunde lang im Wasserbad erhitzt worden war, hatte es ungefähr $1\frac{1}{2}$ Mol. Gew. Wasser verloren, erst nach 7 stündigem Erhitzen hatte es 2 Mol. Gew. abgegeben.

3) Tricalciumphosphat. Von diesem Salze will ich vorläufig nur erwähnen, dass sich 1 Mol. Gew. desselben in lufttrockenem Zustand mit 1 Mol. Gew. krystallisirtem Monocalciumphosphat zusammengerieben in einem Monat vollständig in $\text{Ca H}_2 \text{PO}_6$ umgesetzt hatte. Dieselbe Umsetzung vollzog sich in zwei Stunden, wenn man das Gemisch mit der 20fachen Menge absoluten Alkohols am Rückflusskühler kochte.

4) Calciumsulfat. Wenn man Gyps, welcher bei 120° bis 130° bis zum constanten Gewicht erhitzt wurde mit dem

50 fachen Wasser schüttelt und die gebildete Lösung nach 10 Minuten abfiltrirt, so schiessen in kurzer Zeit Gypskrystalle in derselben an, ein Beweis, dass das Wasser von dem erhitzten Gyps eine grössere Menge als vom krystallisirten, aufzulösen vermag.

Specielle Versuche haben ergeben, dass in 82 Theilen der zuerst gebildeten Lösung 1 Theil wasserfreier schwefelsaurer Kalk enthalten ist. 10 Minuten später, nachdem schon Gypskrystalle entstanden waren, enthielten 170 Theile, nach 2 Tagen 391, nach 14 Tagen 495 Theile abfiltrirter Lösung 1 Theil wasserfreies Calciumsulfat. Die Temperatur der Lösungen lag zwischen 20° und 22°. Ich behalte mir vor, über die im Obigen angedeuteten Verhältnisse in den Annalen der Chemie und Pharmacie ausführlicher zu berichten.
