

Die wasserlöslichen Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten.

Von

H. Otto.

In den letzten zwanzig Jahren ist über diesen Gegenstand und besonders über die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate viel gearbeitet worden, fast jedes Jahr hat eine Anzahl Veröffentlichungen gebracht über Arbeiten, die eine grössere Sicherheit in der Analyse der Superphosphate erstrebten, indem sie gleichzeitig sich gegen hervorgetretene Mängel der einmal angenommenen Bestimmungsmethode richteten.

Die Ansichten über die Eigenschaften der wasserlöslichen Verbindungen der Phosphorsäure und deren Verhalten in wässriger Lösung zu einander sind in einzelnen Punkten verschieden. Über einige Untersuchungen, die ich s. Z. zunächst zu meiner eigenen Information über den obigen Gegenstand ausgeführt habe, die aber auch wohl von allgemeinem Interesse sind, berichte ich in der nachfolgenden kurzen Abhandlung. Die wichtigsten wasserlöslichen Verbindungen in den Superphosphaten sind der saure phosphorsaure Kalk, das saure phosphorsaure Eisenoxyd und die saure phosphorsaure Thonerde; seltener vorkommend sind phosphorsaure Magnesia und saures phosphorsaures Manganoxydul.

Der saure phosphorsaure Kalk wurde von E. Erlenmeyer (Ber. deutsch. G. 1876) als eine schwer lösliche Verbindung beschrieben, welche durch kleine Mengen Wasser in freie Phosphorsäure und Ca HPO_4 zerfalle. Die Löslichkeit ist wie 1:700 angegeben, allgemein aber wird der saure phosphorsaure Kalk entgegen der Ansicht von Erlenmeyer als sehr leicht löslich angenommen, und muss auch ich diese Annahme nach folgenden Untersuchungen bestätigen.

Der von mir verwendete saure phosphorsaure Kalk war vollkommen chemisch rein und enthielt keine freie Phosphorsäure, wie dies die Übereinstimmung der Analyse mit der Formel $\text{Ca H}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ergab.

	I	II	Berechnet
Ca O	22,25	22,25	22,222
P ₂ O ₅	56,288	56,13	56,349
H ₂ O	21,43	21,50	21,428

Zur Feststellung der Löslichkeit des sauren phosphorsauren Kalkes wurde eine grössere Menge des Salzes mehrere Tage lang mit Wasser bei 15° stehen gelassen, bis der Phosphorsäuregehalt der Lösung nicht mehr zunahm, dann filtrirt und in dem Filtrat Ca O und P₂ O₅ bestimmt.

100 cc dieser Lösung haben genau soviel Kalk und Phosphorsäure enthalten als 4,08 g $\text{Ca H}_4(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ erforderten.

Die Löslichkeit des sauren phosphorsauren Kalkes ist nach diesen Ergebnissen annähernd 1:25 bei 15°.

Aus dem vorstehenden Versuch folgt an sich schon, dass bei gewöhnlicher Temperatur der saure phosphorsaure Kalk durch Wasser nicht zersetzt wird, es bestätigt sich dies aber noch durch folgende Untersuchungen.

Die vollkommen gesättigte Lösung stellte ich unter eine Glasglocke neben Schwefelsäure; nach einigen Tagen bildeten sich auf dem Boden des Becherglases kleine Krystalle, deren Zusammensetzung selbst, ebenso wie das Verhältniss des Kalkes und der Phosphorsäure in der Lösung, genau der Formel $\text{Ca H}_4(\text{PO}_4)_2$ entsprochen hat. Die Lösung des Salzes 1:100 war in verschlossenen Flaschen nach Wochen noch unverändert. H. Wattenberg (Journ. f. Landwirthschaft 27, 27) ist früher schon zu ähnlichem Resultat gelangt, er bezeichnet die Zersetzung des sauren phosphorsauren Kalkes durch kleinere Mengen Wasser bis zu 144 Th. Wasser auf 1 Th. Salz für so unbedeutend, dass die Analyse der filtrirten Lösungen und des Salzes fast vollkommen übereinstimmten.

In der Wärme zeigte die Lösung des reinen sauren phosphorsauren Kalkes folgendes Verhalten:

Erwärmt man die Lösung 1:100, so beginnt mit 50° erst eine sehr schwache Trübung, die bei 75° noch nicht stärker ist: erst mit 90° beginnt die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages, der auch bei lange anhaltendem Sieden der Lösung nur wenig zunimmt.

1 g saurer phosphorsaurer Kalk in 100 cc Wasser gelöst, hatte nach halbstündigem Sieden der Lösung folgende Zersetzung erfahren:

Der abfiltrirte Niederschlag enthielt:

0,0412 Ca O
0,0580 P₂ O₅

Die von dem Niederschlag getrennte Lösung:

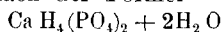
0,1825 Ca O

0,505 P₂ O₅

Diese Zahlen gestatten annähernd den Schluss, dass von 100 Th. saurem phosphorsaurem Kalk in Lösung 18 Th. sich durch die Siedetemperatur in Ca HPO₄ und freie P₂ O₅ gespalten haben.

Nebenbei sei noch bemerkt, dass der zu diesen Versuchen verwendete saure phosphorsaure Kalk durch sehr langsame Krystallisation aus einer Lösung von frisch gefälltem Ca₃(PO₄)₂ in der berechneten Menge reiner Phosphorsäure in schön ausgebildeten rhombischen Täfelchen erhalten worden war, von denen einzelne 5 bis 6 mm gross waren. Die Krystalle sind über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet worden.

Einige der grösseren Krystalle habe ich nach einfachem Abtupfen mit Filtrirpapier und nach nur ganz kurzer Aufbewahrung über Schwefelsäure untersucht und diese fast genau nach der Formel



zusammengesetzt gefunden. Hiernach glaube ich annehmen zu dürfen, dass der saure phosphorsaure Kalk zwei Äquivalente Krystallwasser enthält, von welchen das eine Äquivalent sehr leicht abgegeben wird.

Das saure phosphorsaure Eisenoxyd ist von Alwin Rümpler (Z. anal. 1873, 151) genau studirt worden und verweise ich, da meine Untersuchungen mit denen von Rümpler vollkommen übereinstimmen, auf dessen Abhandlung.

Die saure phosphorsaure Thonerde wird allgemein in ihrem Verhalten dem sauren phosphorsauren Eisen vollkommen gleich beurtheilt. Das von mir erhaltene Salz war aber, obwohl genau der Formel Al H₆(PO₄)₃ entsprechend, in seinen Eigenschaften von Fe H₆(PO₄)₃ sehr verschieden. Saures phosphorsaures Eisen in fester Form zu erhalten, ist mir nicht gelungen. Eine sehr conc. Lösung, die Eisen und Phosphorsäure in dem Verhältniss enthielt, welches der Formel FeH₆(PO₄)₃ entspricht, hatte ich dargestellt; bei zunehmender Concentration neben Schwefelsäure unter einer Glocke wurde aber zunächst eine schwach rosafarbene körnige Masse abgeschieden, die sich in wenig Wasser nicht wieder löste; nach dem Verdunsten des Lösungswassers bestand der Rückstand aus der erwähnten rosafarbenen und einer weissen Eisenverbindung und freier Phosphorsäure. Die conc. Lösung der sauren phosphorsauren Thonerde dagegen lässt sich unter einer Glocke neben Schwefelsäure ohne jede Zersetzung zur Trockne

bringen; der Rückstand, eine weiche, farblose, durchscheinende Masse wird von Wasser leicht gelöst, ohne dass das Wasser einen zersetzenden Einfluss auf die saure phosphorsaure Thonerde ausübt.

Die Lösung des sauren phosphorsauren Eisens wird bei dem Verdünnen mit Wasser um so vollkommener in Fe PO₄ und freie P₂ O₅ zersetzt, je grösser die Wassermenge ist. Diese gleiche Zersetzung erleidet die Lösung der Thonerdeverbindung erst beim Erwärmen.

Das saure phosphorsaure Manganoxydul kommt nur selten in einigen aus Lahnphosphoriten dargestellten Superphosphaten vor. In reinem Zustande stellt dasselbe eine hell rosafarbene Krystallmasse dar, die sehr leicht in Wasser löslich ist und selbst von grösseren Mengen Wasser nicht zersetzt wird. Die zur Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure dargestellten Superphosphatlösungen enthalten meist mehrere der vorher beschriebenen sauren phosphorsauren Salze nebeneinander, es fragt sich nun, ob diese Verbindungen unzersetzt nebeneinander bestehen oder ob Zersetzungen eintreten, die an sich wieder einen Verlust an Phosphorsäure bedingen.

Phosphorsaure Thonerde und phosphorsaures Manganoxydul bestehen in den Mengen, in welchen sie in den Superphosphaten vorkommen, vollkommen unzersetzt neben saurem phosphorsaurem Kalk. Ganz anders aber verhält sich das saure phosphorsaure Eisen neben saurem phosphorsaurem Kalk.

Abgesehen von der Zersetzung des sauren Eisenphosphates durch die in Anwendung gekommene grössere Wassermenge, bemerkt man stets auch eine Zersetzung des sauren Kalkphosphates, sobald beide Salze nebeneinander vorkommen. Vermischt man die Lösung des sauren Kalkphosphates mit einer kleinen Menge der nur in ganz concentrirter Form möglichen Lösung des sauren Eisenphosphates, so bildet sich sofort eine Fällung, welche zum grössten Theil aus Fe PO₄ besteht, die aber immer Ca HPO₄ enthält.

In Lösungen, welche aus den reinen sauren phosphorsauren Salzen in der Weise zusammengestellt worden waren, dass man sie den Lösungen von Superphosphaten verschiedenen Ursprungs gleich annehmen konnte, beobachtete ich stets neben dem durch das Wasser ausgeschiedenen Eisenphosphate nur Ca HPO₄ in dem Niederschlage. Thonerde (und Mangan) konnte ich in den ausgeschiedenen Niederschlägen nicht nachweisen.

Gehen wir nun nach diesen Betrachtungen zu einem Superphosphat selbst über.

Zu meinen speciellen Untersuchungen

habe ich, da es mir nur um die Verbindungen der Phosphorsäure zu thun war, kein gewöhnliches Superphosphat, sondern ein aus Phosphorsäure und Rohphosphat dargestelltes Albert'sches Doppelsuperphosphat verwendet, dessen von mir ausgeführte Analysen ich mit der gütigen Erlaubniss des Herrn H. Albert mittheile.

Die procentische Zusammensetzung des Doppelsuperphosphates war folgende:

P ₂ O ₅	49,90
SO ₃	1,20
SiO ₂	0,50
CaO	17,24
MgO	1,15
Fe ₂ O ₃	2,87
Al ₂ O ₃	1,38
Na ₂ O	0,40
H ₂ O	23,52
Organisch	1,53

Von diesen Mengen wurden durch Auslaugen mit kleinen Mengen Wasser auf dem Filter in Wasserlösung erhalten:

47,20 P ₂ O ₅	Die ersten Filterauszüge waren klar, sobald aber die Lösung durch hinzukommendes Waschwasser verdünnter wurde, trübte sie sich sehr stark. Die qualitative Untersuchung des ausgeschiedenen Niederschlages in einem Parallelversuch ergab P ₂ O ₅ , CaO und Fe ₂ O ₃ .
1,20 SO ₃	
15,20 CaO	
1,32 Fe ₂ O ₃	
1,33 Al ₂ O ₃	
1,116 MgO	
0,40 Na ₂ O	

Durch Wasser wurden nicht gelöst:

2,70 P ₂ O ₅
0,50 SiO ₂
2,02 CaO
1,55 Fe ₂ O ₃
0,05 Al ₂ O ₃

Aus diesen Analysen der Bestimmung der durch Äther ausziehbaren freien und der in Essigsäure löslichen Phosphorsäure des in Wasser nicht löslichen Rückstandes würden sich die Verbindungsformen wie folgt berechnen lassen:

CaH ₄ (PO ₄) ₂	60,0 Proc.
CaSO ₄ + 2 aq.	2,88 -
MgHPO ₄ + 7 aq.	6,82 -
FeH ₆ (PO ₄) ₃	5,725 -
Al ₂ H ₃ (PO ₄) ₃	4,427 -
Freie P ₂ O ₅	2,21 -
Na ₂ H(PO ₄)	0,89 -
CaHPO ₄ + 2 aq.	5,087 -
Ca ₃ (PO ₄) ₂	0,681 -
FePO ₄	0,614 -
Fe ₂ O ₃	1,55 -
Al ₂ O ₃	0,05 -
SiO ₂	0,5 -

Es würde vielleicht richtiger scheinen, die Thonerdeverbindung als AlH₆(PO₄)₃ anzusprechen, und für den geringen fehlenden Rest an P₂O₅ anzunehmen, dass neben dem CaH₄(PO₄)₂ auch CaHPO₄ in der Wasserlösung vorhanden ist. Da aber durch Äther 2,08 P₂O₅ gelöst wurden und die oben stehende Rechnung damit ziemlich genau stimmt, auch selbst AlPO₄ von einer Lösung

des sauren Kalkphosphates, die eine sehr geringe Menge freie P₂O₅ enthält, gelöst wird, so habe ich obenstehende Form angenommen.

Untersuchen wir nun, in wie weit die als wasserlöslich erkannten Verbindungen in die nach der allgemein angenommenen Extractionsmethode hergestellte Lösung übergehen.

Unter Einhaltung der auf der Magdeburger Conferenz beschlossenen Vorschrift wurden durch Wasser in dem Superphosphat gelöst:

(20,0 Superphosphat zu 1000 cc Wasser.)

45,8 Proc. P ₂ O ₅
1,2 - SO ₃
14,7 - CaO
0,66 - Fe ₂ O ₃
1,38 - Al ₂ O ₃
1,11 - MgO

Durch die sofortige grössere Verdünnung der Superphosphatlösung sind hiernach

1,4 Proc. P ₂ O ₅
0,5 - CaO
0,66 - Fe ₂ O ₃

die wasserlöslich waren, abgeschieden worden.

Fassen wir nun kurz die Resultate der vorstehend aufgeführten Untersuchungen zusammen:

1 Th. des sauren phosphorsauren Kalkes erfordert zu seiner Lösung 25 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur; geringe Mengen Wasser zersetzen ihn nicht, es lassen sich vielmehr seine Lösungen beliebig verdünnen und scheiden diese, ohne Anwendung von Wärme concentrirt, den sauren phosphorsauren Kalk in Krystallen aus. Eine Zersetzung des Salzes in Lösungen erfolgt erst, wenn diese erwärmt werden, in CaHPO₄ und freie P₂O₅.

Von den in den Superphosphaten vorkommenden sauren phosphorsauren Verbindungen gehen bei Abwesenheit von Eisenphosphat unzersetzt in die Wasserlösung über: saurer phosphorsaurer Kalk, Thonerde, (Magnesia) und Mangan. Ist in dem Superphosphat auch saures phosphorsaures Eisen enthalten, so findet durch das Lösungswasser nicht allein eine Abscheidung von FePO₄ statt, sondern es wird gleichzeitig durch das FePO₄ ein Theil des sauren phosphorsauren Kalkes mitzersetzt. Das saure Thonerdephosphat bleibt vollkommen unverändert. Es bestätigt dies die Ansicht von Yardley (J. Soc. Ind. 1884, 430), welcher angibt, dass die Thonerde den Superphosphaten keinen Nachtheil bringe, wenn diese nur eine genügende Menge freie Säure enthielten. Bemerken will ich hierzu noch, dass die Thonerde der Rohphosphate nur dann dem Superphosphat nicht schadet, wenn die Mi-

schung des Rohphosphates mit der Säure nicht sehr heiss wird.

Der Verlust an Phosphorsäure durch die angenommene Extractionsmethode gegenüber der wirklich in dem Superphosphat enthaltenen wasserlöslichen Phosphorsäure ist durch die vorher erwähnte Zersetzung des sauren Eisen- und Kalkphosphates bedingt.

Verfahren zur Herstellung von Kunsthefe, welche in hochconcentrirten, aus stärke-mehlhaltigen Stoffen hergestellten Branntweinmaischen eine reine alkoholische Gährung bewirkt.

Von

Joh. Ernst Brauer,
Brennerei-Verwalter.

Die Vorlesungen des Herrn Prof. Dr. Delbrück während des diesjährigen Brennmeister-Cursus zu Berlin u. A. über die verschiedenen Gährungen, speciell über Bacteriengährung und den „Kampf gegen Spaltpilze“, waren für den Praktiker von grossem Werth, da demselben hierdurch ein Mittel an die Hand gegeben ist, um sich vor allen Widerwärtigkeiten im Betriebe, namentlich um sich vor den lästigen Nebengährungen zu schützen, deren Fermente die Alkoholträge in mehrfacher Hinsicht vermindern, und nebenbei die Güte des Alkohols beeinträchtigen.

Im Anschluss an diese beachtenswerthen Thatsachen habe ich Versuche angestellt, deren Ausführung im Kleinen mühsam war.

Ich beschränke mich vorläufig auf die Kunsthefe, deren sachgemässe Behandlung für den weiteren günstigen Verlauf der Gährung in der grossen Maische Hauptsache ist. Es ist nicht ausgeschlossen, dass man in der Hauptmaische durch analoge Operationen die reinliche Gährung fördert, jedoch wird schon durch die erwähnte Kunsthefe in derselben eingeleitete reine Gährung ihre Wirkung nicht verfehlen.

Die Anwendung der Gährbottigkühlung ist hier nicht nur empfehlenswerth, sondern sogar nothwendig; aber man hüte sich dabei, die Angährung der Maische bei zu hohen Temperaturen verlaufen zu lassen, weil Anstelltemperaturen von $+16$ oder 18° R. (20° oder $22,5^{\circ}$) den Spaltpilzen günstiger sind und dieselben zahlreicher entwickeln lassen, während die Hefe bei niederen Temperaturen sich schon stark vermehrt.

Als Einmaischgut dient Kartoffel- oder Getreidemaische und ein geringer Malzzusatz.

Um die erwünschte Concentration von 25° und darüber am Balling'schen Saccharometer zu erhalten, ist ein Wasserzusatz beim Einmaischen zu vermeiden.

Es werden für 100 l Hefenfassraum 80 l Maische mit 2 l saurem Hefengut innig gemischt, dann mit 5 k kurz vorher feinstgequetschtem Grünmalz, oder 3,4 k feinem Darrmalzschrot durchgearbeitet, das Ganze wird vermittels eines sogenannten Dampfmaischholzes schliesslich bis zu einer Temperatur von 47° R. gebracht. Die so zubereitete Masse bleibt im festbedeckten Hefenfass oder Hefemaischapparat 2 bis 3 Stunden zur vollständigen Zuckerbildung stehen. Hierauf steigert man durch Zuführung von Dampf die Temperatur des Hefengutes bis mindestens 60° R. (75°), lässt dieselbe 10 bis 15 Minuten einwirken und kühlt bis auf 55° R. ab. Damit man reines Milchsäureferment zieht, halte man während des Säurungsprocesses mindestens 38° R.; nöthigenfalls versehe man das Hefenfass mit einem Schwimmer. Wenn der bestimmte Säuregehalt (2,5 bis 3 cc Normalnatron) vorhanden ist, wird das Kunsthefegut auf die gewünschte Temperatur schnell abgekühlt; hierzu sind die mechanischen Hefenkühler zweckentsprechend. Vom Anstellen bei 13 bis 14° R. bis zur Reife (wenn die Hefezellen keine Sprossung mehr zeigen) wird die Maische um etwa 10 bis 12° ihrer ursprünglichen Saccharometeranzeige vergohren sein, und nun die Abnahme des Muttersatzes erfolgen können. Das Vorstellen der Hefe geschieht einmal entweder mit abgekühlter, süsser Maische oder mit saurem Hefengut und zwar bei 23° R., wobei man 0,5 bis 1 Proc. Schwefelsäure zusetzt. Nach halbstündiger Einwirkung wird die Hefe zur grossen Maische gegeben. (Vgl. Z. 1, 144.)

Kurz zusammengefasst, besteht somit das Verfahren nach seinen Hauptpunkten in der Tödtung bzw. Lähmung der Fäulnissfermente durch Temperatursteigerung des verzuckerten Hefengutes auf mindestens 60° R. (75°) und durch 0,5 bis 1 Proc. Schwefelsäurezusatz zur vorgestellten Hefe zum Schutze vor Bacteriengährung.

Die Abnahme des Muttersatzes erfolgt bei der Hefereife, also wenn die Zellen keine Sprossung mehr erkennen lassen. Die Gegenwart des Alkohols, die ein heftiges Gift für Spaltpilze ist, macht letzteren ihre Lebensfähigkeit unmöglich; der nämliche Zweck wird erreicht, sobald durch Kühlung die Temperatur unter die untere Grenze ihrer Vegetation sinkt. Zur Verhütung von übermässiger Essigsäurebildung aus dem Alkohol des Muttersatzes sperrt man den