

man den Titre der Uralösung durch phosphorsaures Natron festgestellt hat, von keiner Bedeutung.

Fügt man jedoch, wie Mohr empfiehlt, dieser Lösung von phosphorsaurem Natron auch essigsäures Natron hinzu, so schafft man sich dadurch eine neue Fehlerquelle. Ebenso verhält es sich mit dem von Neubauer empfohlenen Zusatze von essigsäurem Natron bei der Phosphorsäurebestimmung des Harns. Entsprechend der Menge dieses Zusatzes muss der Gehalt an Phosphorsäure zu hoch gefunden werden. Ist die zu untersuchende Flüssigkeit frei von essigsäuren Salzen, so ist diese Methode sehr zu empfehlen; unter Umständen lässt sich dieses jedoch schwer erweisen. Bei der Düngeruntersuchung verfähre ich jetzt mit Erfolg in der Weise, dass ich das zur Sättigung der freien Säure überschüssig zugesetzte Ammoniak mit Salzsäure fast neutralisire und dann erst Essigsäure im Ueberschuss zusetze; vollständig wird der Fehler freilich dadurch nicht vermieden, jedoch ist derselbe so gering, wie mir vergleichende Bestimmungen nach andern Methoden zeigten, dass man ihn für den vorliegenden Zweck fast unberücksichtigt lassen kann.



Darstellung von reinem phosphorsauren Natron;

von

Dr. Gräger.

Man hat nicht selten Gelegenheit, sich aus Knochenleim-Fabriken zu einem billigen Preise die Flüssigkeit zu verschaffen, welche aus der Trennung des Glutins von der Knochenerde durch Salzsäure hervorgeht. Sie enthält neben Chlorcalcium und den anorganischen Bestandtheilen der Knochen, noch viel Leim, so wie auch eine nicht unbedeutende Menge von Fett. Bei zweckmässiger Behandlung bildet sie ein vortreffliches Material zur Darstellung eines nicht nur sehr reinen, sondern auch sehr

billigen phosphorsauren Natrons. Ich will im Folgenden den Weg beschreiben, auf welchem dieses doppelte Ziel erreicht wird, und nur noch bemerken, dass nach demselben mehrere Tausende von Pfunden jener Flüssigkeit verarbeitet worden sind; oder Alles, was davon zu bekommen war.

Wenn man die freie Säure dieser Flüssigkeit, vermöge welcher der phosphorsaure Kalk in Auflösung bleibt, zur Abscheidung desselben statt durch kohlensaure Alkalien durch Ammoniak oder reine Alkalien neutralisirt, damit nicht mit dem phosphorsauren Kalke zugleich auch kohlensaurer Kalk gefällt werde, so erhält man Niederschläge so voluminös und von einer so gallert-, fast kleisterartigen Beschaffenheit, dass man, um selbst kleinere Mengen vollständig auszuwaschen, einer sehr langen Zeit bedarf, nicht zu gedenken der Schwierigkeiten, die das grosse Volum darbietet. Aus diesen Ursachen muss man daher auf jene Fällungsmittel, so wie auch statt ihrer auf die Anwendung von kohlensauren Alkalien und kohlensaurem Kalk, die ebenfalls sehr voluminöse Niederschläge liefern, wenn es sich darum handelt, letztere zur Darstellung von phosphorsaurem Natron anzuwenden, verzichten; es änderte auch nichts im Erfolge, ob man die Flüssigkeiten erwärmte, und ob man die Stoffe im verdünnten oder concentrirten Zustande auf einander wirken liess. Nach mancherlei vergeblichen Versuchen, eine andere Beschaffenheit des Niederschlages zu bedingen, griff ich zu Kalkhydrat, dessen Anwendung überdies schon dadurch nahe gelegt war, als der Flüssigkeit in ihm kein neuer Körper zugeführt wird. Die damit erhaltenen Niederschläge waren durchaus schwer und körnig, und liessen sich in Folge dessen auch mit der grössten Leichtigkeit auswaschen, wobei ich jedoch bemerken muss, dass man durch Kalkhydrat nur in dem Falle Niederschläge von solcher Beschaffenheit bekommt, wenn man es mit nicht zu viel Wasser, etwa so viel, dass es eben einen dünnen Brei darstellt, angerieben hat, und dass sich jene

Uebelstände (voluminöse, kaum auszuwaschende Niederschläge) wieder einstellen, wenn man dünne Kalkmilch anwendet. Es kommt aber hierbei auch darauf an, jeden Ueberschuss an Kalk zu vermeiden, weil dies bei der später zu bewirkenden Zerlegung des Niederschlages einen entsprechenden Mehraufwand, d. h. einen directen Verlust an Schwefelsäure zur Folge haben würde. Die directe Ermittlung der zur Neutralisirung der freien Salzsäure nothwendigen Menge von Kalk würde aus den weiter unten ersichtlichen Gründen eine schwierige, kaum zum Ziele führende Arbeit sein. Leichter und sicherer erreicht man den Zweck, wenn man die freie Säure in der folgenden Weise durch Natron bestimmt. Man verdünnt die saure Knochenlösung mit der 10—20fachen Menge Wasser, fügt in genügender Menge Lackmustinctur und dann so viel einer titrirten Natronlösung zu, bis die rothe Farbe eben in Blau übergeht; die verbrauchte Natronlauge wird nach Cubikcentimetern notirt, andererseits wägt man genau eine kleine Menge (etwa 1 Grm.)*) des zur Anwendung bestimmten Kalkhydrats ab, theilt es in Wasser, übersättigt es mit titrirter Salzsäure und titirt den hierbei angewendeten Ueberschuss durch Normalnatronlauge (1000:31) zurück. Hierdurch erfährt man das dem Kalkhydrat beizulegende Aequivalent, nach welchem man das früher verabreichte Natron zu ersetzen hat; die hieraus durch Rechnung sich ergebende Menge Kalkhydrats ist genau diejenige, deren man zur Neutralisation der Flüssigkeit resp. Fällung des phosphorsauren Kalks bedarf, z. B.

- 1) 2,0 CC. der sauren Knochenlösung erfordern zur Neutralisation der freien Säure, resp. Fällung des phosphorsauren Kalks
- 3,0 CC. Normalnatrontitre = 0,093 Grm. NaO = 0,084 Grm. CaO.

*) Man sehe darauf, des sicheren Abwägens wegen, das Kalkhydrat in durchaus trockenem Zustande darzustellen.

- 2) 1,0 Grm. des Kalkhydrats in 20,0 CC. Salzsäuretitre gelöst, bedürfen zur Wiederherstellung der blauen Farbe 3,90 CC. Normalnatron; wirklicher Bedarf an Salzsäure = 20,00 CC. — 3,90 CC. = 16,10 CC. Da 10,0 CC. Salzsäure 0,28 Grm. CaO entsprechen, so kommen auf 16,10 CC. Salzsäure 0,4508 Grm. CaO; das Kalkhydrat enthielte demnach 45,08 Proc. CaO.

Zur Neutralisation von 2,0 CC. der Knochenlösung waren erforderlich 0,084 Grm. Kalk; das Hydrat hat = 45,08 Proc. CaO; statt 0,084 Grm. CaO sind daher vom

Kalkhydrat zu nehmen $\frac{0,084}{0,4508} = 0,1878$ Grm. Nach-

dem man die Knochenlösung erhitzt hat, fügt man derselben das zu einem dünnen Brei angerührte Kalkhydrat allmählig unter beständigem Umrühren und Zerdrücken des sich ausscheidenden phosphorsauren Kalks zu. Es dauert noch lange, selbst nachdem man alles Kalkhydrat zugesetzt hat, ehe die Flüssigkeit ihre saure Reaction verliert; man darf sich dadurch aber nicht täuschen und zu einem neuen Zusatz verleiten lassen; die Zerlegung ist eine vollständige, sobald man nur sicher ist, die dazu nothwendige Menge Kalk richtig bestimmt und angewendet zu haben. Man lässt nun das Feuer abgehen und die Flüssigkeit durch Absetzenlassen sich klären, zieht sie mittelst eines Blei- oder Glashebers ab, bringt frisches Wasser auf den Niederschlag, rührt gut um, lässt wieder absetzen. Nachdem man diese Operation 2 bis 3 Mal wiederholt hat, bringt man den phosphorsauren Kalk auf einen Deplacirungsapparat (ein Fass mit doppeltem Boden, von denen der obere durchlöchert und glatt mit grober Leinwand belegt ist), lässt abtropfen und beendet hier das Auswaschen mit gewöhnlichem Brunnenwasser, wenn ein reineres nicht zu Gebote steht. Je vollständiger man auswäscht, um so leichter kann später das phosphorsaure Natron vom Chlor frei erhalten werden, auch erspart man die Schwefelsäure, welche zur

Zerlegung des im Niederschlage etwa verbliebenen Chlorcalciums erforderlich sein würde.

Obgleich dieser Niederschlag hauptsächlich aus drittel-phosphorsaurem Kalk, $3 \text{ CaO}, \text{PO}^5$, bestehend angesehen werden kann, so enthält er dennoch stets wechselnde Mengen von halb-phosphorsaurem Kalk ($2 \text{ CaO}, \text{PO}^5$) beigemennt, so dass man aus seinem Gewichte nach dem Trocknen und Glühen die zu seiner Zerlegung nöthige Menge Schwefelsäure nicht wieder berechnen kann; man muss daher den Kalkgehalt desselben ermitteln und hiernach die Schwefelsäure nehmen. Man löst zu diesem Zwecke eine kleine gewogene Menge des gleichartig gemengten Niederschlages in möglichst wenig verdünnter Salzsäure auf, verdünnt dann noch mit viel Wasser und fällt durch oxalsaures Ammoniak; man darf alsdann, um die letzten Antheile von Kalk abzuscheiden, etwas Ammoniak zufügen, ohne fürchten zu müssen, dadurch phosphorsauen Kalk niederzuschlagen, wenn durch diesen Zusatz die Flüssigkeit nicht geradezu alkalisch gemacht wurde. Aus dem so erhaltenen oxalsauren Kalk bestimmt man dann den Kalkgehalt des Niederschlages auf die gewöhnliche Weise. Es ist offenbar ganz gleichgültig, in welcher Verbindung dieser Kalk in dem Niederschlage enthalten war, stets wird man auf 28 Th. Kalk 40 Th. wasserfreie Schwefelsäure zu berechnen und zu nehmen haben. Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass der erhaltene phosphorsaure Kalk nicht getrocknet zu werden braucht, um sein Gesamtgewicht kennen zu lernen; vielmehr genügt die Kenntniss des Kalkgehalts im nassen Zustande, wie dieser (Kalkgehalt) oben gefunden wurde. Man übergiesst den Niederschlag mit seiner gleichen oder doppelten Gewichtsmenge Wasser und fügt hierauf unter beständigem Umrühren die zur Zerlegung nöthige Menge Schwefelsäure hinzu, wobei sich die Masse stark erwärmt, und lässt damit 24 Stunden stehen. Durch einen abermaligen Zusatz von warmem Wasser verwandelt man das Ganze in einen dünnflüssigen Brei, bringt die-

sen auf einen Deplacirungsapparat wie oben, lässt abfließen, wäscht mit Wasser nach und presst endlich den zurückbleibenden Gyps mittelst einer starken Presse aus. Die vereinigte trübe Flüssigkeit wird nun, zur Abscheidung des Arsens aus der Schwefelsäure, so wie auch von etwa vorhandenem Blei und Kupfer, mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis sie stark und bleibend danach riecht und dann zum Klären der Ruhe überlassen. Man zieht die auf dem Niederschlage stehende Flüssigkeit mittelst eines Glashebers ab, bringt jenen auf ein Filter, wäscht ihn hier aus und neutralisirt nun die saure Flüssigkeit durch kohlensaures Natron, während dem man, wenn es sein kann, einen Strom heissen Wasserdampfs durch sie leitet. Es scheidet sich hierbei eine, dem Volum nach grosse, dem Gewichte nach aber kleine Menge von basisch phosphorsaurem Kalk ab, den man unter die Presse bringt; die abgeflossene Flüssigkeit vereinigt man mit der klaren übrigen Lauge von phosphorsaurem Natron, die man behufs der Krystallisation eindampft. Man löst die erhaltenen Krystalle in reinem Wasser auf und digerirt die klare Lösung behufs Abscheidung einer kleinen Menge von Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt; ich habe zwar zu demselben Zwecke auch phosphorsauren Baryt versucht, jedoch gefunden, dass hierbei die Abscheidung, resp. Umsetzung, langsamer von statten geht, so dass ich beim kohlensauren Baryt stehen geblieben bin.

Die zur Neutralisation der gereinigten Phosphorsäure nöthige Menge von kohlensaurem Natron ergibt sich einfach aus der zur Zersetzung des phosphorsauren Kalks angewendeten Schwefelsäure; wegen der in dem Gyps verbleibenden Säure wird zwar dadurch die Lösung ziemlich stark alkalisch, allein dies ist nur vortheilhaft, denn es ist bekannt, dass das phosphorsaure Natron nur aus alkalischen Laugen leicht und schön krystallisirt.

