

Es wird sich nun darum handeln, festzustellen, ob diese Methode auch auf Aluminiumlegierungen (Ferro-Aluminium, Aluminiumbronce) anwendbar ist. Ich beabsichtige, diese Frage einem näheren Studium zu unterziehen.

Budapest, im April 1890.

Bestimmung des Wassers in den Superphosphaten. I.

Von

Julius Stoklasa.

Wenn man die chemische Litteratur, welche speciell über die Bestimmung des Wassers in Superphosphaten handelt, durchgeht, so findet man, dass alle bisher vorgeschlagenen Methoden keine bestimmte Grundlage haben und deshalb auch verschiedene und unrichtige Resultate liefern.

Aus meinen umfangreichen Versuchen sowohl mit den chemisch reinen als auch mit freier Phosphorsäure vermischten Monophosphaten*) erkennt man erst, welchen Umwandlungen das hygroskopische und das chemisch gebundene Wasser ausgesetzt ist.

Nur das genaue Studium aller unter Mitwirkung von Sulfaten, Tri- und Diphosphaten verlaufenden chemischen Prozesse führt zu einer durchaus exacten Bestimmungs-Methode.

Verfolgen wir also zuerst das Monocalciumphosphat.

I.

Einfluss der Temperatur auf das Monocalciumphosphat.

Da die Versuche von H. Birnbaum über den Einfluss der Temperatur auf das Monocalciumphosphat in mancher Beziehung unerklärt und unvollständig sind**), entschloss ich mich, dieselben zu wiederholen, denn die genaue Kenntniss der genannten Verbindung in dieser Richtung hat eine grosse Bedeutung für die Bestimmung des Wassers in den Superphosphaten.

Die Versuche wurden mit dem chemisch reinen Präparate durchgeführt, welches folgende Zusammensetzung hatte:

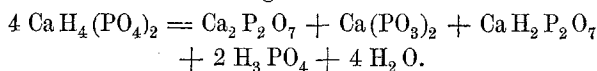
*) Das Studium über Beschaffenheit der Monophosphate erscheint in den Landw. Versuchs-Stationen.

**) Zeitschrift f. Chemie 1871, S. 137.

Ca O	22,36 %
P ₂ O ₅	56,67 «
H ₂ O	21,53 «
Freie Phosphorsäure enthielt es . .	0,014 «
Vorerst wurden 3,590 g des Präparates bei 100° C. getrocknet.	
Der Verlust an Wasser betrug nach 10 Stunden	1,83 %
« « « « « 20 «	2,46 «
« « « « « 30 «	5,21 «
« « « « « 40 «	6,32 «
« « « « « 50 «	6,43 «

Dieser Wasserverlust 6,43 % blieb constant, denn bei 100° C. wurde keine Gewichtsabnahme mehr bemerkt, und es entspricht diese Wassermenge einem Molecule Wasser. $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verliert also bei 100° C. sein Krystallwasser, aber erst nach 40 Stunden. Das so gewonnene Calciumphosphat bildet undurchsichtige, nicht hygroskopische Krystalle, deren Analyse ergab: 24,02 % Ca O, 60,74 % P₂ O₅ und 15,00 % H₂ O.

In Wasser löst es sich im Verhältnisse 1 : 200, ohne sich zu zersetzen, doch sehr langsam. Die Temperatur kann beim Trocknen 105° C. erreichen, ohne dass sich das Monocalciumphosphat merklich verändert; erst wenn man das Monocalciumphosphat bei 105° C. länger als 20 Stunden trocknet, so zersetzt es sich weiter, wohl in geringem Maasse. Die Zersetzung wird beschleunigt, wenn die Temperatur allmählich auf 200° C. steigt, und sie verläuft nach folgendem Schema:



Wirkt auf derartig getrocknetes Calciumphosphat das Wasser (im Verhältnisse 1 : 200), so löst sich das unzersetzte Monocalciumphosphat, das Monocalciumpyrophosphat und die Phosphorsäure, wegen das Pyro- und Meta-Calciumphosphat ungelöst bleiben.

Den betreffenden Versuch habe ich in folgender Weise durchgeführt: Das Monocalciumphosphat wurde in einer Platinschale bei 105° bis 200° C. getrocknet, und zwar in einer ganz dünnen Schicht, um überall gleichmässige Temperatur zu erzielen. Der Wasserverlust wurde in bestimmten Zeiträumen festgestellt und das getrocknete Monocalciumphosphat nachher in Wasser (Verhältniss 1 : 200) bei 15° C. gelöst. Im Filtrate wurden die freie Phosphorsäure, die gesammte Orthophosphorsäure, und zwar theils direct mittelst Uranacetats, theils nachdem die

Lösung mit Salpetersäure gekocht worden war, mittelst Molybdänlösung, und endlich das Calciumoxyd bestimmt. Der in Wasser ungelöst gebliebene Antheil wurde auf dem Filter gesammelt, gewaschen und in demselben die Phosphorsäure und das Calciumoxyd bestimmt.

5,0 g Monocalciumphosphat wurden bei 200° C. eine Stunde getrocknet. Der Wasserverlust betrug 7,20 %. Es zersetzten sich also nach der oben bezeichneten Gleichung 50,4 % Monocalciumphosphat. Die getrocknete Substanz wurde mit einem Liter Wasser versetzt, das ungelöst gebliebene Gemenge von Pyro- und Meta-Phosphat nach einstündigem Schütteln durch ein gewogenes Filter filtrirt, gewaschen, bei 120° C. getrocknet und gewogen. Sodann wurde die getrocknete Substanz in Königswasser gelöst, die überschüssige Säure abgedampft und die Lösung zu 250 cc verdünnt.

Die Analyse ergab:

berechnet:

CaO . . .	36,81 %	CaO . . .	37,12 %
P ₂ O ₅ . . .	62,20 «	P ₂ O ₅ . . .	62,88 «

Durch die Analyse wurden 23,15 % Pyro- und Meta-Calciumphosphat gefunden, berechnet 22,42 %, und zwar soll sich ausscheiden:

Ca ₂ P ₂ O ₇	12,6 %
Ca(PO ₃) ₂	9,82 «

Bei allen Versuchen constatirte ich in dieser ausgeschiedenen, amorphen Substanz 62—63 % P₂O₅ und 36—37 % CaO, wenn das ursprüngliche Monocalciumphosphat bei 110 — 190° C. getrocknet wurde.

Es scheidet sich also bei diesem Trocknen weder reines Pyrophosphat aus, wie es H. Birnbaum vermuthete, noch das Metaphosphat, wie es Joulie und H. Millot behaupteten.

In der wässrigen Lösung des getrockneten Monocalciumphosphates wurde vorerst die freie Phosphorsäure bestimmt, und zwar durch Titriren mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge unter Zusatz von Methylorange. Gefunden: 6,66 % P₂O₅, was 9,2 % H₃PO₄ entspricht; berechnet 9,72 % H₃PO₄.

Bestimmt man die gesammte Orthophosphorsäure, die sich in der Lösung befindet, durch Titration mittelst Uranacetats, so fallen die Resultate immer niedriger aus, als wenn man die Molybdän-Methode verwendet. Die Differenz wird durch die Phosphorsäure verursacht, welche in der Lösung als Monocalciumpyrophosphat enthalten ist; durch Kochen mit einigen Tropfen Salpetersäure geht diese Verbindung in Monocalciumorthophosphat über.

Während das Titiren der Lösung 35,8—36,0 % Phosphorsäure ergab, wurden nach dem Erwärmen mit Salpetersäure (0,55 g HNO_3 auf 25 cc Lösung und halbstündiges Kochen) mittelst der Molybdän-Methode 42,70—42,90 % Phosphorsäure*) gefunden. Zieht man von den gefundenen 35,8 % P_2O_5 das Phosphorsäureanhydrid ab, welches der freien Phosphorsäure entspricht, so findet man 29,2 % P_2O_5 , welche den 51,8 % des unzersetzten Monocalciumphosphates entsprechen.

In diesem Falle ist die Bestimmung der freien Phosphorsäure und des Monocalciumphosphates durch Titiren mit Uranacetat nicht genau und die Resultate sind bloss annähernd, da durch Kochen der sauer reagirenden Flüssigkeit (man benutzt, wie bekannt, die angesäuerte Lösung von Uranacetat) ein kleiner Theil des Pyrophosphates in Orthophosphat übergeht.

Nach der Theorie soll die Phosphorsäure in der Lösung in folgender Form enthalten sein:

			Gefunden:
$\text{Ca H}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	28,3 % P_2O_5	29,20 % P_2O_5
H_3PO_4	7,0 < P_2O_5	6,60 < P_2O_5
$\text{Ca H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	7,03 < P_2O_5	6,94 < P_2O_5
Summa	42,33 % P_2O_5	42,74 % P_2O_5

Durch die Zersetzung der Hälfte des ursprünglichen Monocalciumphosphates bei dem oben bezeichneten Trocknen haben sich also gebildet:

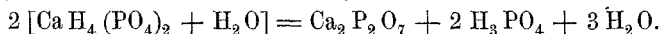
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	12,60 %	} Unlöslicher Theil
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	9,82 <	
$\text{Ca H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	10,71 <	} Löslicher Theil
H_3PO_4	9,72 <	
		42,85 %	
H_2O	7,15 <	
		50,00 %	

Die eben bezeichneten Resultate liefern eine interessante Erklärung der Vorgänge beim Trocknen des Monocalciumphosphates in einer ganz neuen Richtung. H. Birnbaum**) constatirte zwar das normale Calciumpyrophosphat und

*) Uebrigens bemerke ich, dass schon S. Drewsen (diese Zeitschrift 20, 54) solches Pyrophosphat in den Lösungen von getrockneten Superphosphaten gefunden hat.

**) Zeitschrift f. Chemie 1871, S. 137.

freie Phosphorsäure, doch er führt nirgends an, dass er auch unlösliches Metaphosphat und Monocalciumpyrophosphat gefunden hätte. Er meinte, dass die Zersetzung nach folgendem Schema verläuft:



Auf diese Weise kann die Zersetzung nicht verlaufen, da durch den fortgesetzten Einfluss der Temperatur sich aus Pyrophosphat und freier Phosphorsäure Monocalciumpyrophosphat bildet. S. Drewsen *), welcher die Umwandlungen der Superphosphate bei höherer Temperatur untersuchte, spricht nichts von der Bildung des normalen Calciumpyrophosphates und Metaphosphates; er fand bloss, dass sich schon bei 100 ° C. eine erhebliche Menge von Monocalciumpyrophosphat bildet; diese Erscheinung wird jedoch durch andere Factoren verursacht, wie ich unten beweisen will, und nicht bloss durch die Temperatur. Der Autor macht also den Vorschlag, dass die wässrige Lösung von Superphosphaten bei der Analyse mit Salpetersäure gekocht wird, da man nicht wissen kann, ob das betreffende Superphosphat künstlich bei höherer Temperatur getrocknet wurde. Aus der tabellarischen Uebersicht, in welcher S. Drewsen die Resultate seiner Versuche zusammengestellt hat, ersieht man, dass die Menge der in Wasser löslichen Phosphorsäure auch durch Trocknen der Superphosphate bei 300 ° C. unverändert geblieben ist, denn wurde die wässrige Lösung von solchem getrocknetem Superphosphate mit Salpetersäure gekocht, so wurde dieselbe Menge von Phosphorsäure wie im ursprünglichen Superphosphate gefunden. S. Drewsen führt zwar die Zusammensetzung der von ihm analysirten Superphosphate nicht an, jedoch ist aus seiner Abhandlung zu ersehen, dass er die lösliche Phosphorsäure, welche im Superphosphate als Monocalciumphosphat enthalten ist, meint. Dadurch ist er im grossen Irrthum, denn die Resultate von S. Drewsen kann man nicht auf die Superphosphate beziehen, welche die lösliche Phosphorsäure meistens in Form des Monocalciumphosphates enthalten.

Ich wiederholte die Versuche mit den Superphosphaten, welche 18 % lösliche Phosphorsäure enthielten (17 % als Monocalciumphosphat und 1 % als freie Phosphorsäure) und habe bei dem vierstündigen Trocknen bei 120 ° C. grosse Verluste an löslicher Phosphorsäure nachgewiesen. Zu ein wenig anderen Resultaten gelangt man dann, wenn in den Superphosphaten neben dem Monocalciumphosphate noch freie Phos-

*) Diese Zeitschrift 20, 54.

phorsäure enthalten ist. Die Resultate von S. Drewsen kann ich mir auf diese Art erklären, dass er mit Superphosphaten arbeitete, welche wenigstens 80 % lösliche Phosphorsäure als freie Phosphorsäure enthielten. In der höheren Temperatur wirkt die freie oder durch Zersetzung frei gewordene Phosphorsäure auf das normale Calciumpyrophosphat und es bildet sich Monocalciumpyrophosphat:



Diese Reaction habe ich auch bewiesen. Das chemisch reine Calciumpyrophosphat ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$) wurde aus Calciumchlorid und Natriumpyrophosphat bereitet.

Die Analyse ergab:

berechnet:

P_2O_5	42,85 %	43,56 %
CaO	34,92 «	34,35 «
H_2O	21,26 «	22,09 «
		<hr/>	<hr/>
		99,03 %	100,00 %

Ein Gemenge von 2 g Pyrophosphat und 1,202 g Phosphorsäure wurde in einer Platinschale bei 200° C. zehn Stunden lang getrocknet. Das gebildete Monocalciumpyrophosphat wurde in einen Literkolben gebracht und der Kolben mit Wasser bis zur Marke gefüllt. Nach einstündigem Schütteln war die Lösung schwach trüb, freie Phosphorsäure enthielt die Lösung nur in Spuren. In der Lösung wurden Monocalciumpyrophosphat (ohne Erwärmen mit Salpetersäure) und 4 % Phosphorsäure gefunden; nachdem die Lösung mit Salpetersäure erwärmt worden war, wurden 56,08 % Phosphorsäure mittelst der Molybdän-Methode constatirt. In unserem Falle bildet sich nämlich zuerst Monocalciumphosphat, welches nachher das Wasser verliert und in Monocalciumpyrophosphat übergeht.

Trocknet man Monocalciumphosphat länger als eine Stunde bei 150° C., so findet man nicht die Menge von freier Phosphorsäure, welche dem verwendeten Monocalciumphosphate entspricht. Diese Erscheinung brachte mich zu dem Gedanken, dass die Zersetzung in diesem Falle eine andere ist. Als ich die wässrige Lösung untersuchte, habe ich eine sehr grosse Menge von Monocalciumpyrophosphat gefunden. Durch viele Versuche habe ich bewiesen, dass nicht nur die Höhe der Temperatur, sondern auch die Zeit, während welcher das Trocknen bei 150° C. und höher geschieht, einen

grossen Einfluss auf die Bildung des Monocalciumpyrophosphates besitzt.

Das bei 205° C. getrocknete Monocalciumphosphat wurde mit Wasser behandelt. Die Lösung enthielt Spuren von freier Phosphorsäure und eine erhebliche Menge von Monocalciumpyrophosphat. Nach dem Kochen der wässrigen Lösung mit Salpetersäure wurden 16,2 % Phosphorsäure gefunden, vor dem Kochen mit Salpetersäure 2,3 % Phosphorsäure.

Das ausgeschiedene Calciummetaphosphat hatte folgende Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} \text{P}_2\text{O}_5 &= 70,02\% \\ \text{Ca O} &= 27,35\% \end{aligned}$$

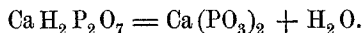
Bei 210° C. getrocknet verlor es 21,5 % Wasser. Das zurückgebliebene glasartige Calciummetaphosphat löste sich in Wasser nicht; in der Wasserlösung wurden 0,86 % lösliche Phosphorsäure gefunden.

Das fein gepulverte Metaphosphat wurde durchgewaschen und in Königswasser oder in concentrirter Schwefelsäure gelöst.

Die Analyse ergab:

$$\begin{aligned} \text{P}_2\text{O}_5 &\dots\dots\dots 70,53\% \\ \text{Ca O} &\dots\dots\dots 27,28\% \end{aligned}$$

Der chemische Process ist in diesem Falle sehr einfach; das Monocalciumpyrophosphat verliert ein Molecül Wasser und geht in Metaphosphat über.



Das gebildete glasartige Metaphosphat haftet an den Wänden der Glas- oder Platinschalen so fest, dass es schwierig ist, die zurückgebliebenen, in Wasser löslichen Substanzen zu bestimmen.

Es ist noch zu bemerken, dass es bei allen oben bezeichneten Versuchen nöthig ist, das Monocalciumphosphat gleichmässig in der Schale auszubreiten, um übereinstimmende Resultate zu erhalten, denn auf diese Weise wirkt auf das Monocalciumphosphat auch die Temperatur gleichmässig.

Die Resultate, welche durch Trocknen des Monocalciumphosphates bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden, sind nachstehend zusammengestellt; die Versuche wurden auf die oben bezeichnete Weise durchgeführt.

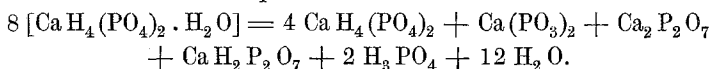
Tabelle III.

Einfluss der Temperatur während einer Stunde	Verlust an chemisch gebunde- nem Wasser in Procenten	Zersetztes Mono- calciumphosphat in Procenten. Berechnet	Zersetztes Mono- calciumphosphat in Procenten. Gefunden
100° C.	—	—	—
105° C.	0,30	2,0	1,84
110° C.	0,61	4,27	3,82
120° C.	0,70	4,90	4,58
125° C.	0,75	5,24	4,92
130° C.	0,94	6,58	6,05
140° C.	1,20	8,38	8,20
150° C.	1,90	13,30	12,10
160° C.	2,54	17,70	17,24
170° C.	3,20	22,38	22,00
175° C.	3,70	25,80	25,06
180° C.	4,50	31,50	30,64
190° C.	5,96	41,68	40,05
200° C.	7,20	50,40	48,20

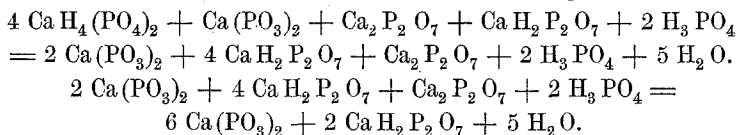
Die eben angeführten Resultate stimmen mit den Versuchen von H. Birnbaum und von S. Drewsen nicht überein.

Den chemischen Vorgang beim Trocknen des Monocalciumphosphates kann man sich folglich vorstellen:

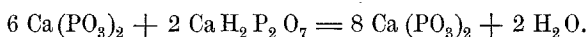
Der Einfluss der Temperatur bei 200° C. während einer Stunde:



Das weitere Trocknen bei 200° C. bewirkt folgende Zersetzung:



Endlich wird das Pyrophosphat bei 210° C. vollständig in Calciummetaphosphat und Wasser zersetzt:



Man kann also alle diese chemischen Umwandlungen, vorausgesetzt, dass man bei 210° C. trocknet, in folgendem Schema ausdrücken:

