

Meiner Ansicht nach kann diese Verbindung nur bei Anwendung von vollkommen trockenem Aceton entstehen; da doch die HH. Glutz und Fittig, um eine grössere Ausbeute des Produktes zu bekommen, den Aceton der Chlorirung in Gegenwart von Wasser unterworfen und zu negativem Resultate gelangten.

Chemisches Laboratorium der Neu Rutlands Universität Provisor.

246. K. Birnbaum: Ueber die Hygroscopicität des Monocalciumphosphates.

(Eingegangen am 12. Juli.)

In einer früheren Abhandlung, in der ich Beiträge zur Chemie der Superphosphate¹⁾ veröffentlichte, habe ich angegeben, dass das reine nasse Calciumphosphat in eine Glocke über Wasser gestellt sehr schnell an seinem Gewichte zunehme, und dass es in Folge von Wasseranziehung in wenigen Wochen zuflüsse. Ich folgerte daraus, dass dieses Salz (und damit auch die Superphosphate) hygroscopisch sei und machte darauf aufmerksam, dass man bei den Analysen von Superphosphaten den Wassergehalt mehr berücksichtigen müsse, als es bisher zu geschehen pflegt, weil durch die Gewichtszunahme in Folge der Wasseraufnahme der Phosphorsäuregehalt des Präparates geringer erscheinen könnte.

Bei diesen Angaben befand ich mich im Widerspruch mit Beobachtungen von Erlenmeyer, welcher gefunden hatte, das Monocalciumphosphat sei nicht hygroscopisch. Meine Abhandlung veranlasste Erlenmeyer zur Wiederholung der Versuche, er berichtet über die dabei erhaltenen Resultate in den Verhandlungen der mathem.-physical. Classe der Münchener Academie 1872, Seite 269. Erlenmeyer giebt zu, dass das reine saure Calciumphosphat in mit Wasser gesättigter Atmosphäre begierig Wasser aufnehme, aber er behauptet, schon in wenigen Tagen gebe das zerflossene Salz das Wasser wieder ab, wenn man es an freie Luft stellte, es erreichte bald wieder das Gewicht, mit dem es längere Zeit im Laboratorium offen stehend sich constant erhalten hätte.

Dieses Verhalten des Monocalciumphosphates wäre höchst auffallend. Ein Salz, das in mit Wasserdampf gesättigter Luft Wasser aufnimmt, muss dies auch, wenn auch in geringerem Grade, in mässig feuchter Luft thun, der Wassergehalt des Salzes muss abhängig sein von dem Wassergehalte der dasselbe umgebenden Atmosphäre. Ich habe die Feststellung dieser Thatsache für wichtig genug gehalten, um eine Reihe von Beobachtungen vorzunehmen, deren Resultate ich hier zusammenstelle: 1.339 Gr. von ganz reinem über Schwefelsäure

¹⁾ Zeitschr. für Chemie 1871, 137.

getrockneten Monocalciumphosphat (Gehalt an $P_2 O_5 = 56.4$ pCt.) zeigte, in gewöhnliche Laboratoriumluft gestellt, im Laufe einer Woche täglich gewogen, ein Gewicht, das zwischen 1.478 und 1.504 Gr. schwankte. Dann über Wasser gestellt vermehrte die Probe im Laufe von 3 Tagen ihr Gewicht auf 1.876 Gr.; an der Luft nahm das Gewicht in 3 Tagen wieder ab bis zu 1.501 Gr. Diese Beobachtungen bestätigen die Angabe von Erlenmeyer, dass die grösste Menge des von dem Salze aufgenommenen Wassers an gewöhnlicher Luft wieder abgegeben wird, aber sie zeigen auch, dass das Salz an der Luft nie mehr das Minimalgewicht erlangt, zu dem es über Schwefelsäure gekommen war, dass es vielmehr in seinem Gewichte schwankt. Dass die fortwährende Veränderung im Gewichte der Probe abhängig ist von dem Wassergehalte der umgebenden Luft, wurde nun so festgestellt, dass dieselbe zu obigen Versuchen benutzte Substanz an die freie Luft gebracht wurde, natürlich vor Regen und Staub geschützt. Einen Monat hindurch wurde fast täglich das Gewicht der Probe ermittelt und die Schwankungen im Gewichte verglichen mit den Veränderungen im Feuchtigkeitsgehalte der Luft. Diese letzten Zahlen wurden entnommen aus den Tabellen der meteorologischen Centralstation Carlsruhe, welche im Hofe des Polytechnicums, aber ganz in der Nähe meines Laboratoriums, ihre Beobachtungen macht. Dem jedesmaligen Gewichte der Probe entsprechend berechnete ich den Gehalt an Phosphorsäure ($P_2 O_5$):

Datum.	Gewicht der Probe.	Gehalt von $P_2 O_5$.	Feuchtigkeit der Luft in Procenten der voll- ständigen Sättigung mit Wasserdampf.
29. März	1.5570	48.5	98
30. -	1.5390	49.1	95
1. April	1.5115	49.9	53
2. -	1.4940	50.5	49
3. -	1.4780	51.0	31
4. -	1.4595	51.7	59
5. -	1.5245	49.5	88
6. -	1.5445	48.8	91
7. -	1.5530	48.6	81
8. -	1.5325	49.2	78
9. -	1.5085	50.0	61
10. -	1.4880	50.7	54
12. -	1.5105	49.9	76
13. -	1.5165	49.8	78
15. -	1.4645	51.5	61
16. -	1.4880	50.7	65
17. -	1.4995	50.3	71
18. -	1.5200	49.4	91
19. -	1.5635	48.2	96
20. -	1.5745	47.9	97
21. -	1.5835	47.6	88
22. -	1.5675	48.1	69

Das reine Monocalciumphosphat erscheint nach dieser Tabelle in

seinem Wasser- resp. Phosphorsäuregehalte vollständig abhängig von der Feuchtigkeit der Luft. Aus der Zusammenstellung, noch mehr aus der graphischen Darstellung der obigen Resultate tritt deutlich hervor, wie ein Maximum in der Luftfeuchtigkeit einem Minimum im Phosphorsäuregehalte entspricht, und umgekehrt. Die Differenz im Phosphorsäuregehalte des trocknen Salzes und des allein durch die freiwillige Wasseranziehung veränderten beträgt im Maximum 8.8 pCt.

Die Superphosphate enthalten als werthvollsten Bestandtheil das Monocalciumphosphat, es fragte sich, ob der Gehalt an diesem Salze die Eigenschaften des Düngemittels beeinflusse, ob auch in ihm noch die Hygroscopicität des Monocalciumphosphats hervortrete. Mit einem aus der englischen Fabrik von E. Packard & Co. in Ipswich stammenden Novana-Superphosphat wurden die obigen Beobachtungen genau wiederholt. 1.576 Gr. über Schwefelsäure getrockneten Superphosphates (mit 17.76 pCt. Monocalciumphosphat) hatten durch 14tägiges Stehen über Wasser ihr Gewicht auf 2.474 Gr. vermehrt; dabei war die Probe deutlich feucht geworden. Nachdem die Masse nachher 3 Tage an der Luft im Laboratorium stand, besass sie das Gewicht 1.756 und nahm nun zu und ab, wie oben das reine Monocalciumphosphat. Dieselbe Probe wurde dann an die Luft gestellt und gleichzeitig mit ihrer jeden Tag wiederholten Gewichtsbestimmung die Feuchtigkeit der Luft ermittelt:

Datum.	Gewicht der Probe.	Gehalt an $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$.	Feuchtigkeit der Luft in Procenten ihrer vollen Sättigung mit Wasserdampf.
25. April	1.758	15.92	66
26. -	1.738	16.10	64
27. -	1.711	16.35	62
29. -	1.728	16.23	92
1. Mai	1.766	15.85	93
2. -	1.793	15.61	85
4. -	1.777	15.75	78
5. -	1.722	16.20	69
6. -	1.728	16.23	73
7. -	1.740	16.09	71
8. -	1.742	16.07	67
9. -	1.737	16.12	69
10. -	1.737	16.12	71
12. -	1.742	16.07	63
13. -	1.721	16.26	63
14. -	1.710	16.37	59
15. -	1.703	16.44	60
16. -	1.705	16.42	59
17. -	1.707	16.40	71
18. -	1.715	16.32	81
19. -	1.730	16.17	93
20. -	1.749	16.00	78
21. -	1.737	16.12	67
22. -	1.742	16.07	64
23. -	1.742	16.07	71

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass auch der Gehalt eines Superphosphates an Wasser resp. an Monocalciumphosphat durchaus abhängig ist von dem Wassergehalte der Luft, auch hier fällt ein Minimum im Phosphorsäuregehalte zusammen mit einem Maximum der Luftfeuchtigkeit und umgekehrt. Das über Schwefelsäure getrocknete Material enthielt 17.76 pCt. an löslichem Calciumphosphat, das durch Wasseranziehung bedingte Minimum im Gehalte des Düngmittels an diesem Salze betrug 15.61 pCt., also um 2.15 pCt. kann der Gehalt an löslichem Phosphat allein durch Wasseranziehung durch das Superphosphat an der Luft differiren. Bedenkt man, dass gewöhnlich in der Technik nur ein Schwanken im Gehalte des Düngmittels an Monocalciumphosphat um 0.5 pCt. zugelassen wird, so liegt auf der Hand, wie wichtig es ist, bei den Analysen der Superphosphate auch den Wassergehalt des Präparates zu kennen, wie wünschenswerth es ist, dass auch in Deutschland ebenso, wie es in England schon längst geschieht, bei den Analysen von phosphorsäurehaltigen Düngern der Wassergehalt derselben zugleich mit dem Phosphorsäuregehalte angegeben wird. — Diese Wasserbestimmung führt man am einfachsten mit einer besonderen Probe des Superphosphates aus, indem man dieselbe mit frisch durchgeglühtem Kalk mischt und wieder glüht.

Ich halte übrigens dieses Schwanken im Wassergehalte des Superphosphates durchaus nicht für die einzige Ursache für das Schwanken des Präparates an löslicher Phosphorsäure, wie Erlenmeyer nach seinen Bemerkungen zu meiner früheren Abhandlung zu glauben scheint, im Gegentheil giebt es noch viele andere Veranlassungen für wirkliche Abnahme an löslicher Phosphorsäure durch Bildung von unlöslichen Verbindungen. Ich stimme ganz mit Erlenmeyer darin überein, dass man diese Verhältnisse nur richtig erkennen kann, wenn man sämmtliche im Superphosphat vorkommenden chemischen Verbindungen in reinem Zustande darstellt und ihre Wirkung auf einander studirt. Ueber die Untersuchungen, die ich schon längere Zeit in dieser Richtung anstellte, behalte ich mir vor, in einer späteren Abhandlung zu berichten.

Carlsruhe, 10. Juli 1873.

Chem.-technisches Laboratorium des Polytechnikums.