

15. Jul. Post: Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Phosphate, namentlich Calciumphosphat im Hinblick auf die Fabrikation von Superphosphat.

(Eingegangen am 18. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)
I. Mittheilung.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Calciumphosphat, besonders von 2 Mol. Säure auf 1 Mol. Tricalciumphosphat ist mehrfach Gegenstand der Erörterung gewesen. Da einige in neuester Zeit veröffentlichte Abhandlungen diese Frage berühren, so mag es gestattet sein, über die vorläufigen Ergebnisse einer in der Ausführung begriffenen eingehenderen Untersuchung hier kurz zu berichten. Kolb (Compt. rend. 78, 825) gelangt zu der, meist getheilten Ansicht, dass bei der Einwirkung von 2 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Tricalciumphosphat zunächst, in einem ersten Abschnitte, eine der angewandten Menge Schwefelsäureäquivalente von Phosphorsäure (also 2 Mol.) frei würde und dass dann in einem zweiten, weit langsamer verlaufenden Zeitraume die Phosphorsäure auf bis dahin unangegriffenes Tricalciumphosphat unter Bildung von Monocalciumphosphat einwirke, während ja auch die Möglichkeit vorliegt, dass sofort Monocalciumphosphat gebildet wird.

Kolb stützt seine Ansicht auf indirecte Schlüsse und auf eine Analyse, welche übrigens auch eine Deutung im anderen Sinne zuliesse. Er fand nämlich beim Vermischen von Tricalciumphosphat und Schwefelsäure von 53° B. [67 — 68 pCt. SO₂ (O H₂)] im Verhältniss von 1 zu 2 Mol. einige Augenblicke nach der Mischung 49 pCt. von der überhaupt vorhandenen Phosphorsäure. Er hätte, falls die Umsetzung ganz in seinem Sinne verlaufen wäre, 66.67 pCt. finden müssen.

Die Art, wie Kolb den Versuch angestellt hat, entspricht allerdings dem Verfahren in der Praxis; aber in beiden Fällen liegen die Umstände eigentlich so, dass die Wechselwirkung zwischen den Schwefelsäure- und den Tricalciumphosphatmolekülen nicht in dem beabsichtigten Verhältniss — zwei Moleküle von jener, ein Molekül von diesem — verlaufen kann. Beim Vermischen von Schwefelsäure von 53° B. [67 — 68° pCt. SO₂(OH)₂] mit Tricalciumphosphat in dem gedachten Verhältniss entsteht ein so dicker, steifer Brei, dass eine grosse Anzahl von Tricalciumphosphatmolekülen überhaupt gar nicht mehr mit Schwefelsäure in Berührung kommen kann, die letztere ist vorher mit den ihr zunächst liegenden Phosphatmolekülen in Umsetzung getreten und der Vorgang entspricht vielmehr der Formel:



Die so frei gewordene Phosphorsäure wird nun auf das unangegriffene Phosphat einwirken.

Ich habe mich zunächst bemüht, die Verhältnisse herauszusuchen, unter denen die Bewegung der Moleküle eine möglichst leichte und freie und die Wechselwirkung daher, soweit dies zu erreichen, in dem beabsichtigten Molekularverhältniss verlaufe und habe dann versucht, festzustellen, wie weit Concentration der Säure, Temperatur und Zeitdauer auf den Gang der Reaction von Einfluss sei.

Da die Veröffentlichung der Ergebnisse nach Abschluss der Versuche im Zusammenhange wünschenswerth erscheint, so sei heute nur mitgetheilt, dass eine verhältnissmässig verdünnte Schwefelsäure, nämlich eine solche von 19.8 pCt. $\text{SO}_2(\text{OH})_2$, welche eine rasche und vollständige Durchmischung mit dem Tricalciumphosphat gestattete — es entstand ein sehr dünner Brei — noch concentrirt genug war, um innerhalb kurzer Frist ($\frac{1}{2}$ —2 Minuten) vollständig in Reaction zu treten, der alkoholische Auszug des Reactionsproductes enthielt keine oder nur kaum bemerkbare Mengen von Schwefelsäure. Dabei wurden 54.45, 55.66, 57.1, 58.75, 61.2 pCt. (theoretisch möglich sind 66.67) der vorhandenen Phosphorsäure gefunden. Diese Ergebnisse sind unter verschiedenen Verhältnissen (verschiedene Temperatur, Reactionsdauer u. s. w.) erhalten. Sie machen es höchst wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von 2 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Tricalciumphosphat wirklich zunächst die äquivalente Menge Phosphorsäure abgeschieden wird und dann auf unangegriffenes Tricalciumphosphat zersetzend einwirkt. Die Stärke der angewandten Schwefelsäure war genau durch Titrirung mit Normalnatronlauge festgestellt. Das Calciumphosphat enthielt über Schwefelsäure getrocknet 34.33 pCt. Ca. Die Formel $(\text{PO})_2(\text{O}_2\text{Ca})_3, 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt 34.69 pCt. Ca.

Ich werde diese Versuche fortsetzen und später auch auf andere Phosphate, namentlich diejenigen, welche das sog. Zurückgehen der Phosphorsäure bedingen, ausdehnen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

16. A. Michaelis und P. Becker: Ueber Monophenylborchlorid und die Valenz des Bors.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(In der Sitzung vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Das Bor, das bisher allgemein als ein dreiwertiges Element betrachtet wurde, ist in neuerer Zeit auch als fünfwerthig angesprochen worden. Frankland ¹⁾ stellte durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Borsäureäthyläther eine bei 110—113° constant siedende Verbin-

¹⁾ Proceed. of the Roy. Soc. 25, 165.