

Über das Verhalten des Tricalciumphosphats gegen Kohlensäure und Eisenhydroxyd

von

G. v. Georgievics.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. October 1891.)

Das bei der Analyse phosphorsäurehaltiger Materialien zur Anwendung kommende Verfahren, nach welchem man die gesammte Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd zur Abscheidung bringt, war die Veranlassung, das Verhalten des dreibasisch phosphorsauren Kalkes gegen Eisenhydroxyd zu studiren.

Ich stellte mir die Frage, ob die Fähigkeit des Eisenhydroxyds, die Phosphorsäure andern Phosphaten zu entziehen, so stark sei, um auch dann zur Geltung zu kommen, wenn sich dasselbe in ungelöstem Zustande befindet, vorausgesetzt, dass hiebei ein die Reaction beförderndes Agens, z. B. Kohlensäure, gegenwärtig ist.

Es war zu erwarten, dass aus dem Verhalten des Tricalciumphosphats gegen Eisenhydroxyd und Kohlensäure wichtige Rückschlüsse in Bezug auf die Veränderungen, welche es erfährt, wenn man es dem Boden als Düngemittel einverleibt, gezogen werden könnten, da ja Eisenhydroxyd und Kohlensäure selten fehlende Bestandtheile des letzteren sind.

Auch ist gerade die so wichtige Frage über das Schicksal der dem Boden einverlebten Phosphate des Kalkes bisher nur zu geringem Theil gelöst. Man weiss nur, dass ein in den Boden gebrachtes lösliches Calciumphosphat seine Löslichkeit binnen Kurzem verliert, dass also Monocalciumphosphat in Di-, unter günstigen Umständen selbst in Tricalciumphosphat übergeht, und

schreibt man dieses „Zurückgehen“ der Phosphorsäure der neutralisirenden Wirkung des kohlensauren Kalkes und der Sesquioxide des Eisens und der Thonerde zu, welche Substanzen ja stets im Culturboden enthalten sind.

Die weitere Frage aber, in welcher Weise das nun löslich gewordene Calciumphosphat mit den andern Bodenbestandtheilen in Wechselwirkung tritt, ist bis jetzt noch vollständig offen.

Obwohl die Hauptaufgabe der vorliegenden Untersuchung in dem Studium der Einwirkung von Eisenhydroxyd auf Tricalciumphosphat bei Gegenwart von Kohlensäure bestand, so musste doch vorerst das Verhalten des Tricalciumphosphats gegen Kohlensäure allein in Betracht gezogen werden; es zerfällt hiemit die Arbeit in zwei Theile.

I. Einwirkung von Kohlensäure auf Tricalciumphosphat.

Ob bei der Lösung des Tricalciumphosphats in kohlensäurehaltigem Wasser ein chemischer Process stattfindet, ist meines Wissens noch nicht experimentell festgestellt worden. Die Angaben, die man über diesen Punkt in der chemischen Literatur findet, sind wenig zahlreich und beziehen sich lediglich auf die Quantitäten des in Lösung gehenden Tricalciumphosphats. In diesem Sinne hat schon Liebig die Löslichkeit desselben ermittelt, Bischoff, Williams u. A. die der natürlichen Phosphate,¹ L. Mandé die Löslichkeit desselben in organischen alkalischen Flüssigkeiten² und A. A. Hayes die Löslichkeit des phosphorsauren Kalkes der Knochen beim Liegen derselben in Wasser constatirt.³

Der letztgenannte Forscher spricht allerdings von einer Zersetzung des phosphorsauren Kalkes durch Kohlensäure, ohne aber dieser Frage durch experimentelle Untersuchung näher getreten zu sein.

Die Untersuchungen von Fr. Mohr über scheinbar anomale Zersetzungen durch Kohlensäure,⁴ welche ergaben, dass bei der

¹ Chem. News, 24, Nr. 631, Dec. 1871.

² Compt. rend., t. XLIV, p. 1108—1109.

³ Chem. Centralbl., 1857.

⁴ Ann. Chem. Pharm., 185, 286.

Einwirkung von Kohlensäure auf Lösungen von phosphorsaurem Natron, phosphorsaurem Natronammoniak, essigsäurem Barium und ähnlichen Salzen die Kohlensäure stets zum Theil chemisch gebunden wird, machten es nun sehr wahrscheinlich, dass auch bei der Einwirkung derselben auf Tricalciumphosphat eine chemische Reaction statthat, eine Vermuthung, die durch die folgenden Versuche bestätigt wird.

Die Ausführung der Versuche geschah in folgender Weise: Chemisch reines Tricalciumphosphat wurde in einer bestimmten Quantität von destillirtem Wasser suspendirt und durch diese Flüssigkeit ein mässiger Kohlensäurestrom durchgeleitet. Da sich das Calciumphosphat rasch zu Boden setzt, so musste immer zeitweise geschüttelt oder aufgerührt werden. Nach einer gewissen Zeit wurde filtrirt, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in aliquoten Theilen derselben die in Lösung gegangenen Mengen von Kalk, Phosphorsäure und ganz gebundener Kohlensäure bestimmt.

Die quantitative Bestimmung des Kalkes geschah durch Fällen mit oxalsaurem Ammon unter Zusatz von essigsäurem Natron in der früher salzsauer gemachten Lösung; die der Phosphorsäure nach der Sonnenschein'schen Molybdat-Methode. Wegen der geringen Quantitäten, in welchen diese beiden in Lösung gegangen waren, mussten die Bestimmungen in grösseren Flüssigkeitsmengen vorgenommen werden, die zweckmässig vorerst auf ein kleines Volumen abgedampft wurden. Jene Theile, die zu Kalkbestimmungen dienten, wurden vor dem Concentriren mit Salzsäure, jene für die Phosphorsäurebestimmungen mit Salpetersäure angesäuert.

Jene Flüssigkeitstheile, in welchen die Menge der an Kalk ganz gebundenen Kohlensäure bestimmt werden sollten, wurden in einer vollkommen säurefreien Atmosphäre¹ in der Platinschale zur Trockene eingedampft und dieser Abdampfückstand bei circa 230° C. bis zur Gewichtconstanz getrocknet. Da dieser nur aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk bestehen konnte, so

¹ Ich konnte mich wiederholt überzeugen, dass selbst ein geringer Salzsäuregehalt der Atmosphäre genügt, um auf ein in Lösung befindliches Carbonat zersetzend einzuwirken, wenn man das Abdampfen derselben in offenen Gefässen vornimmt.

musste der Glühverlust die Menge der an Kalk ganz gebundenen Kohlensäure ergeben. Eine Schwierigkeit bestand hiebei in der Hygroskopicität dieses Abdampfrückstandes. Bei einigen Versuchen wurde die Kohlensäure desselben auch direct, d. h. durch Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure und Auffangen der entweichenden Kohlensäure in Kalilauge, bestimmt. Doch konnte ich mich überzeugen, dass die erstgenannte Methode für die Bestimmung sehr kleiner Kohlensäuremengen vortheilhafter ist, wesshalb sie auch bei den nachstehenden Versuchen fast ausschliesslich angewendet wurde.

1. Versuch. $\frac{1}{2}$ g Tricalciumphosphat wurde in 1 l Wasser suspendirt und durch 24^h Kohlensäure hindurchgeleitet. Die erhaltene Lösung wurde nach dem Filtriren auf 1500 cm³ gebracht und in je 500 cm³ eine Kalk-, Phosphorsäure- und Kohlensäurebestimmung gemacht.

Auf 1 l gerechnet wurde gefunden:

0·1062 g CaO, 0·0916 g P₂O₅ und 0·0254 g CO₂.

2. Versuch. Wie oben, nur wurde während 48^h Kohlensäure durchgeleitet.

Die Lösung enthielt im Liter:

	1.	2.	Mittel
CaO	0·0844	0·0900	0 0872
P ₂ O ₅	0·0837	0·0843	0·0840
CO ₂	0·0129	—	0·0129

3. Versuch. Wie oben. Die Lösung enthielt im Liter:

0·1000 g CaO, 0·0872 g P₂O₅ und 0·00676 g CO₂.

4. Versuch. Wie oben. Die Lösung enthielt im Liter:

0·1114 g CaO, 0·0928 g P₂O₅ und 0·0096 g CO₂.

5. Versuch. Wie oben, doch wurde bloss 40^h Kohlensäure eingeleitet.

Die Lösung enthielt im Liter:

0·0864 g CaO, 0·0706 g P₂O₅ und 0·0089 g CO₂ (Mittel von zwei Bestimmungen).

6. Versuch. Es wurde während 48^h Kohlensäure durchgeleitet; sonst wie oben. Die Lösung enthielt im Liter:

0·0908 g CaO, 0·0762 g P₂O₅ und 0·0081 g CO₂.

7. Versuch. Wie oben, nur wurde während 70^h Kohlensäure durchgeleitet und geschah die Bestimmung der ganz gebundenen Kohlensäure wegen ihrer geringen Menge, bei diesem Versuch sowohl, wie auch bei allen nächstfolgenden, in einem grösseren Theil der Lösung.

Die Lösung enthielt im Liter:

0·1108 g CaO, 0·0956 g P₂O₅ und 0·0082 g CO₂.

8. Versuch. Wie oben, doch wurde wieder bloss 48^h Kohlensäure eingeleitet. Die Lösung enthielt im Liter:

0·1028 g CaO, 0·0796 g P₂O₅ und 0·0065 g CO₂.

9. Versuch. Wie oben. Die Lösung enthielt im Liter:

0·0599 g CaO, 0·0471 g P₂O₅ und 0·0042 g CO₂.

10. Versuch. 3 g Tricalciumphosphat wurden in 10 l Wasser suspendirt und während 2½ Tagen ununterbrochen Kohlensäure durchgeleitet. Die Lösung enthielt im Liter:

	1.	2.	3.	4.	Mittel
CaO.....	0·1144	0·1152	0·1158	0·1174	0·1157
P ₂ O ₅	0·0858	0·0858	0·0860	0·0880	0·0866
CO ₂	0·0133	0·0132	0·0140	0·0130	0·0134

11. Versuch.¹ 2 g Tricalciumphosphat wurden in 7 l Wasser suspendirt und durch 5 Tage ununterbrochen Kohlensäure durchgeleitet.

¹ Dieser Versuch, wie auch der vorhergehende, wurde in einer paraffinirten Flasche vorgenommen, da der Fall immerhin nicht ausgeschlossen

Die Lösung enthielt im Liter:

	1.	2.	3.	Mittel
CaO	0·1440	0·1366	—	0·1403
P ₂ O ₅	0·1040	0·1036	—	0·1038
CO ₂	0·0130	0·0129	0·0125	0·0128

Durch diese Versuche ist nun zunächst bewiesen, dass bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Tricalciumphosphat wirklich ein chemischer Process stattfindet, da bei jedem derselben eine gewisse Quantität der eingeleiteten Kohlensäure chemisch gebunden worden ist. Es besteht dieser Process der Hauptsache nach offenbar darin, dass die Kohlensäure dem Tricalciumphosphat einen Theil des Kalkes unter Bildung von Calciumcarbonat entzieht, welch' letzteres sich in der kohlensäurehaltigen Flüssigkeit auflöst. Es muss aber auch ein Phosphat des Calciums in Lösung gehen, da in dieser neben einem Überschuss von Kalk immer auch Phosphorsäure enthalten ist.

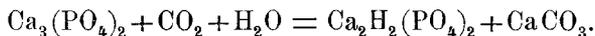
Zur Berechnung des Verhältnisses, in welchem die in Lösung gegangene Phosphorsäure an Kalk gebunden ist, muss man zunächst ausrechnen, wie viel Kalk die in Lösung gegangene ganz gebundene Kohlensäure zur Bildung von Calciumcarbonat braucht; zieht man diese Kalkmenge von der Gesamtmenge des in Lösung gegangenen Kalkes ab, so ergibt sich als Differenz jener Theil des Kalkes, welcher an Phosphorsäure gebunden ist.

Zur besseren Übersicht habe ich die Resultate dieser Berechnung in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei die absoluten Mengen von Kalk, Phosphorsäure und Kohlensäure, welche in Lösung gegangen waren, in procentischen Verhältnisszahlen ausgedrückt sind:

ist, dass sich auch etwas der Glassubstanz auflöst und die Reaction bee in flusst.

	Gesamt- CaO	CaO an CO ₂ gebunden	CaO an P ₂ O ₅ gebunden	CO ₂	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅ für (CaO), P ₂ O ₅ berechnet	Differenz gegen die gefundene Menge von P ₂ O ₅	P ₂ O ₅ für (CaO), P ₂ O ₅ berechnet	Differenz gegen die gefundene Menge von P ₂ O ₅
1. Versuch.....	47.580%	14.480%	33.10%	11.380%	41.040%	41.960%	0.920%	—	—
2. Versuch.....	47.36	8.91	38.45	7.00	45.62	48.74	3.12	32.490%	13.130%
3. Versuch.....	51.58	4.42	47.16	3.47	44.94	59.80	14.80	39.86	5.10
4. Versuch.....	52.12	5.67	46.45	4.46	43.42	58.89	15.47	39.26	4.16
5. Versuch.....	52.07	6.79	45.28	5.34	42.59	57.41	14.82	38.27	4.55
6. Versuch.....	51.83	5.88	45.95	4.62	43.54	58.26	14.72	38.83	4.71
7. Versuch.....	51.61	4.86	46.75	3.82	44.56	59.27	14.71	39.51	5.05
8. Versuch.....	54.43	4.35	50.08	3.42	42.15	63.50	21.35	42.32	0.17
9. Versuch.....	53.84	4.80	49.04	3.77	42.38	62.17	19.79	41.45	0.93
10. Versuch.....	53.64	7.9	45.74	6.21	40.14	57.99	17.85	38.65	1.48
11. Versuch.....	54.61	6.33	48.28	4.98	40.40	61.21	20.81	40.81	0.14

Aus dieser Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Zahlen ergibt sich zunächst, dass bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Tricalciumphosphat folgender Process stattfinden muss:



Es findet also eine Zerlegung des Tricalciumphosphats in Calciumcarbonat und Dicalciumphosphat statt.

Damit ist aber nicht erklärt, wieso die Aufschliessung des Tricalciumphosphats zu Dicalciumphosphat nur bei einem einzigen Versuch (Nr. 1) vollständig vor sich gegangen ist, während sie bei allen anderen nur theilweise stattgefunden hat. Ein Vergleich der Tabelle mit der auf Seite 569 und 570 gegebenen Beschreibung der Versuche zeigt sogar, dass die Aufschliessung eine umso geringere war, je länger die Einwirkung der Kohlensäure auf das Tricalciumphosphat stattgefunden hatte.¹

Am naheliegendsten ist es nun anzunehmen, dass der oben aufgestellte Process nur am Anfange vor sich geht und dass sich später das noch ungelöste Tricalciumphosphat zum Theil auch als solches auflöst, da die Gegenwart des nunmehr in Lösung vorhandenen doppeltkohlensauren Kalkes jedenfalls hindernd auf die Bildung einer grösseren Menge von Dicalciumphosphat einwirken muss; ist es ja bekannt, dass der kohlensaure Kalk im Stande ist, Dicalciumphosphat in Triphosphat umzuwandeln.

Zur experimentellen Stütze des eben Gesagten wurden folgende zwei Versuche angestellt:

3 g Tricalciumphosphat und 2 g Calciumcarbonat wurden in 8 l Wasser vertheilt und der Einwirkung eines Kohlensäurestromes ausgesetzt.

¹ Dass die in Lösung gegangenen Mengen von Kalk, Phosphorsäure und Kohlensäure und insbesondere das Verhältniss der gelösten Quantitäten der beiden erstgenannten Substanzen bei den obigen Versuchen so wenig mit der Dauer der Einwirkung des Kohlensäurestromes übereinstimmen, lässt sich darauf zurückführen, dass nicht alle Versuche unter denselben äusseren Umständen, wie: Temperatur, Häufigkeit des Aufrührens etc. vorgenommen werden konnten. Jene Versuche, bei welchen dies annähernd stattgefunden hat, stimmen aber ziemlich gut mit einander überein, so Nr. 1 mit 2; 3 mit 4, 5, 6, 7; 8 mit 9, 10 und 11.

1. Versuch. Dauer des Einleitens 24^h; die Lösung enthielt im Liter:

0·1844 g CaO, 0·3370 g P₂O₅ und 0·1100 g CO₂.

2. Versuch. Dauer des Erhitzens 48^h; die Lösung enthielt im Liter:

	1.	2.	Mittel
CaO.....	0·2136	0·2105	0·2120 g
P ₂ O ₅	0·06074	0·06204	0·0614
CO ₂	0·1120	0·1093	0·1106

Die gefundenen Mengen procentisch ausgedrückt und tabellarisch zusammengestellt:

	Gesamt-CaO	CaO an CO ₂ gebunden	CaO an P ₂ O ₅ gebunden	CO ₂	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅ für Ca ₃ (PO ₄) ₂ berechnet
1. Versuch ..	56·200%	42·660%	13·540%	33·520%	10·270%	11·4 %
2. Versuch ..	55·20	36·65	18·55	28·80	15·99	15·68

Das Ergebniss dieser zwei Versuche ist daher, dass sich Tricalciumphosphat in einer Lösung von doppeltkohlensaurem Kalk als solches löst.

Der bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Tricalciumphosphat hinterbleibende ungelöste Rückstand wurde bei einem Versuch ebenfalls analysirt, und zeigte sich — wie ja nicht anders zu erwarten war — dass derselbe aus fast reinem Tricalciumphosphat besteht, dem eine sehr geringe Menge von kohlensaurem Kalk beigemischt ist.

Gefunden	Berechnet für Ca ₃ (PO ₄) ₂
0·0774 g CaO	
0·0606 g P ₂ O ₅	0·0654 g P ₂ O ₅

Sein Kohlensäuregehalt war so minimal, dass er quantitativ nicht bestimmt werden konnte.

II. Einwirkung von Eisenhydroxyd auf Tricalciumphosphat bei Gegenwart von Kohlensäure.

Dass bei der Einwirkung von Eisenhydroxyd auf Tricalciumphosphat möglicherweise ein chemischer Process stattfinden kann, dafür spricht unter Anderem die wichtige Rolle, welche das Eisenhydroxyd bei der Absorption der Phosphorsäure durch den Boden spielt.¹ Meine diesbezüglichen Versuche ergaben nun, dass das Eisenhydroxyd thatsächlich im Stande ist, auf das Tricalciumphosphat phosphorsäure entziehend zu wirken, vorausgesetzt, dass man die beiden Substanzen bei Gegenwart von Wasser und Kohlensäure aufeinander einwirken lässt.²

Die Ausführung der Versuche, wie auch die quantitative Bestimmung der in Lösung gegangenen Mengen von Kalk, Phosphorsäure und ganz gebundener Kohlensäure geschah genau so wie bei den im ersten Theile dieser Arbeit beschriebenen Versuche (S. 569 und 570). Das Eisenhydroxyd wurde stets in frisch gefälltem Zustande angewendet.

I. Versuch. 1 *g* Tricalciumphosphat und Eisenhydroxyd aus 0·4 *g* Eisen wurden in 450 *cm*³ Wasser vertheilt und durch 17^h Kohlensäure durchgeleitet. Die erhaltene Lösung enthielt (nach dem Filtriren) im Liter:

0·0776 *g* CaO, 0·0165 *g* P₂O₅ und 0·041 *g* CO₂.

¹ Ritthausen: Landwirthschaftliche Versuchsstationen, Bd. 20, S. 401; siehe ferner das Capitel über die Absorption der Phosphorsäure im Lehrbuch der Agriculturchemie von R. Sachse.

² Es ist aber nicht unmöglich, dass ein ähnlicher Process auch ohne die Mithilfe der Kohlensäure stattfinden kann; wenigstens ergab ein in dieser Richtung angestellter Versuch, dass durch längeres Aufeinanderwirken von Eisenhydroxyd und Tricalciumphosphat, bei Gegenwart von viel Wasser, eine Lösung erhalten wird, die in 2 *l* 0·035 *g* CaO und 0·00563 *g* P₂O₅ enthält, während der gefundenen Kalkmenge, auf Ca₃(PO₄)₂ gerechnet, 0·0303 *g* P₂O₅ — also viel mehr — entspricht.

Die bei diesem Versuche in Lösung gegangenen Substanzmengen sind aber so gering, dass von einem näheren Studium dieser Reaction Abstand genommen wurde.

II. Versuch. 0·43 *g* Tricalciumphosphat und Eisenhydroxyd aus 0·18 *g* Eisen wurden in 1 *l* Wasser suspendirt und während 30^h unter Eiskühlung Kohlensäure durchgeleitet. Die Lösung enthielt im Liter:

0·1117 *g* CaO, 0·0537 *g* P₂O₅ und 0·0219 *g* CO₂.

Die Analyse des ungelösten Rückstandes ergab, dass derselbe 0·0506 *g* CaO und 0·1244 *g* P₂O₅ enthielt. Nimmt man an, dass der Kalk an die Phosphorsäure in Form von Triphosphat gebunden ist, so entfallen auf die gefundene Menge desselben 0·0427 *g* P₂O₅; folglich ist der Rest von 0·0816 *g* P₂O₅ dem Tricalciumphosphat durch das Eisenhydroxyd entzogen worden und an dieses letztere gebunden.¹

III. Versuch. 0·4524 *g* Calciumphosphat und Eisenhydroxyd aus 0·17 *g* Eisen wurden in 1 *l* Wasser suspendirt und während 100^h unter Eiskühlung Kohlensäure durchgeleitet. Die Lösung enthielt im Liter:

0·1341 *g* CaO, 0·0774 *g* P₂O₅ und 0·0192 *g* CO₂.

Der Rückstand enthielt: 0·0647 *g* CaO und 0·0941 *g* P₂O₅; die gefundene Kalkmenge braucht zur Bildung von Tricalciumphosphat 0·0546 *g* P₂O₅, folglich sind 0·0394 *g* P₂O₅ an Eisen gebunden.

Controle:

Gesamtkalk (in der Lösung und dem Rückstand)		Gesamtposphorsäure (in der Lösung und dem Rückstand)	
Gefunden	Berechnet (aus der angewandten Menge von Tricalciumphosphat)	Gefunden	Berechnet (aus der angewandten Menge von Tricalciumphosphat)
0·2654 <i>g</i> CaO	0·2452 <i>g</i> CaO	0·2101 <i>g</i> P ₂ O ₅	0·2072 <i>g</i> P ₂ O ₅

¹ Die Analyse des Rückstandes bildet auch eine Controle für die Richtigkeit der in der Lösung ausgeführten Kalk- und Phosphorsäurebestimmungen.

Gesamtkalk (in der Lösung und dem Rückstand)		Gesamtposphorsäure (in der Lösung und dem Rückstand)	
Gefunden	Berechnet (aus der angewandten Menge von Tricalciumphosphat)	Gefunden	Berechnet (aus der angewandten Menge von Tricalciumphosphat)
0·2182 <i>g</i> CaO	0·2334 <i>g</i> CaO	0·2048 <i>g</i> P ₂ O ₅	0·1972 <i>g</i> P ₂ O ₅

IV. Versuch. 2·4 g Tricalciumphosphat und Eisenhydroxyd aus 1 g Eisen wurden in 10·5 l Wasser suspendirt und während dreier Tage ununterbrochen Kohlensäure durchgeleitet. Die Lösung enthielt im Liter:

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel
CaO	0·1144	0·1148	0·1186	0·1202	0·1234	0·1182
P ₂ O ₅	0·0658	0·0658	0·0659	0·0661	0·0664	0·0661
CO ₂	0·0211	0·0213	0·0218	0·0204	—	0·0212

V. Versuch. 3 g Tricalciumphosphat und Eisenhydroxyd aus 4 g Eisen wurden in 10·5 l Wasser suspendirt und während 50^h Kohlensäure durchgeleitet. Nach dieser Zeit wurde filtrirt und die Lösung in zwei Theile zu je 5 l getheilt. Diese beiden Theile sollen mit Lösung Nr. 1 und Nr. 2 bezeichnet werden. Die Lösung Nr. 1 enthielt im Liter:

	1.	2.	3.	Mittel
CaO	0·1192	0·1182	0·1126	0·1167 g
P ₂ O ₅	0·0345	0·0347	—	0·0346
CO ₂	0·0495	0·0530	—	0·0514

Die Lösung Nr. 2 wurde mit genau 5 l Wasser verdünnt und mit einer neuen Menge von Eisenhydroxyd aus 1 g Eisen durch 70^h der Einwirkung eines Kohlensäurestromes ausgesetzt; die nun resultirende Lösung enthielt in 2 l:

	1.	2.	Mittel
CaO	0·1126	0·1132	0·1129 g
P ₂ O ₅	0·0082 ¹	0·0072	0·0077
CO ₂	0·0739	0·0742	0·0740

¹ Diese Bestimmung wurde wegen der geringen Menge der in Lösung befindlichen Phosphorsäure in 4 l derselben vorgenommen.

In dem ungelösten Rückstand wurde eine Phosphorsäurebestimmung ausgeführt und hiebei $0\cdot1373\text{ g P}_2\text{O}_5$ gefunden; daraus rechnete ich (mit Hilfe der in der Lösung Nr. 1 gefundenen Phosphorsäuremenge) die in der zweiten Columne angeführte Phosphorsäuremenge.

Controle:

Im Rückstande sind $0\cdot1373\text{ g P}_2\text{O}_5$ enthalten,
in der ganzen Lösung Nr. 2 $0\cdot0408\text{ g}$ „ „

Summe $0\cdot1781\text{ g P}_2\text{O}_5$ gegen $0\cdot1730\text{ g P}_2\text{O}_5$,

welche sich durch Rechnung aus der bei der Analyse der Lösung Nr. 1 gefundenen Phosphorsäuremenge ergibt.

Trotzdem sich also die Differenzen in den Phosphorsäurebestimmungen nur innerhalb der erlaubten Grenzen bewegen und auf den durch die analytische Methode bedingten Fehler zurückzuführen sind, konnten wegen der so geringen Menge der Phosphorsäure, wo eine kleine Differenz einen grossen Ausschlag gibt, die oben erhaltenen Zahlen nicht weiter benützt werden.

Doch war der Zweck dieses letzteren Versuches mit der Lösung Nr. 2 insoferne erreicht, als durch denselben constatirt ist, dass durch nochmalige Behandlung mit einer frischen Menge von Eisenhydroxyd eine weitere Phosphorsäureentziehung stattfindet. Um zu sehen, wie weit dies getrieben werden kann, wurden 2 l der Lösung Nr. 2 abermals mit frischem Eisenhydroxyd aus 1 g Eisen während 24^{h} einem Kohlensäurestrom ausgesetzt. In der nunmehr erhaltenen Lösung war nur mehr kohlensaurer Kalk und keine Spur von Phosphorsäure enthalten.

VI. Versuch.¹ 3 g Tricalciumphosphat und Eisenhydroxyd aus 1 g Eisen wurden in 10 l Wasser suspendirt und während 20^{h} Kohlensäure durchgeleitet. Die Lösung enthielt im Liter:

	1.	2.	3.	Mittel
Ca O.....	0·1196	0·1212	0·1220	0·1214 g
P ₂ O ₅	0·0764	0·0765	0·0774	0·0767
CO ₂	0·0140	0·0133	0·0143	0·0139

¹ Dieser Versuch, ebenso wie der nächstfolgende, wurde in einer paraffinirten Flasche vorgenommen, um einen eventuellen Einfluss gelöster Glassubstanz auszuschliessen.

VII. Versuch. 2·5 g Tricalciumphosphat und Eisenhydroxyd aus 2 g Eisen wurden in 8 l Wasser suspendirt und während 20^b Kohlensäure durchgeleitet. Die Lösung enthielt im Liter:

	1.	2.	3.	Mittel
Ca O.....	0·1206	0·1210	—	0·1208 g
P ₂ O ₅	0·0542	1	1	0·0542
CO ₂	0·0307	0·0321	0·0334	0·0320

Der ungelöste Rückstand enthielt:

0·2890 g CaO, 0·4470 g P₂O₅ und 0·0079 g CO₂.

In diesem Rückstand ist also auch eine geringe Quantität von Kohlensäure enthalten; diese braucht zur Bildung von Calciumcarbonat 0·0100 g CaO, daher sind 0·2350 g P₂O₅ an Kalk und 0·2120 g P₂O₅ an Eisen gebunden. Der Gehalt dieses Rückstandes an kohlenurem Kalk erklärt sich wohl am einfachsten so, dass man annimmt, dass während des Filtrirens der Lösung ein Theil der absorbirten Kohlensäure entweicht und sich in Folge dessen ein Theil des in Lösung befindlichen Calciumcarbonats niederschlägt.

Das Resultat der eben beschriebenen Versuche ist nun zunächst, dass das Eisenhydroxyd im Stande ist, dem Tricalciumphosphat bei Gegenwart von Kohlensäure die Phosphorsäure zu entziehen, und dass dieser Process unter gewissen Umständen (siehe den V. Versuch) sogar quantitativ verläuft.

Zur Berechnung des Verhältnisses, in welchem die in Lösung gegangene Phosphorsäure an Kalk gebunden ist, habe ich den schon im ersten Theile dieser Arbeit (siehe S. 571) eingeschlagenen Weg benutzt, und sind die Resultate dieser Berechnung in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei, ebenso wie früher, die absoluten Mengen von Kalk, Phosphorsäure und Kohlensäure, welche in Lösung gegangen waren, in procentischen Verhältnisszahlen ausgedrückt sind.

¹ Diese Bestimmungen misslangen.

	Gesamt- CaO	CaO an CO ₂ gebunden	CaO an P ₂ O ₅ gebunden	CO ₂	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅ berechnet für Ca ₃ (PO ₄) ₂	Differenz gegen die gefundene Menge von P ₂ O ₅	P ₂ O ₅ berechnet für (CaO) ₄ P ₂ O ₅	Differenz gegen die gefundene Menge von P ₂ O ₅
I. Versuch.....	57.440/0	38.650/0	18.790/0	30.370/0	12.180/0	15.880/0	3.690/0	11.910/0	0.280/0
II. Versuch.....	59.64	14.9	44.74	11.71	28.65	—	—	28.36	0.29
III. Versuch.....	58.14	10.59	47.55	8.32	33.53	40.2	6.67	30.14	3.39
IV. Versuch.....	57.53	13.13	44.4	10.32	32.15	37.52	4.97	28.14	4.02
V. Versuch.....	57.57	32.26	25.31	25.35	17.07	—	—	16.04	1.03
VI. Versuch.....	57.26	8.34	48.92	6.56	36.17	41.35	5.18	31.01	5.16
VII. Versuch.....	58.35	19.68	38.67	15.46	26.18	32.68	6.5	24.51	1.67

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass bei dem Prozesse der Entziehung der Phosphorsäure des Tricalciumphosphats durch Eisenhydroxyd das Verhältnis zwischen den in Lösung befindlichen Mengen von Kalk und Phosphorsäure bedeutend alterirt worden ist, indem diese nun im Verhältnis von 4CaO : 1P₂O₅ mit einander verbunden erscheinen. Die Analyseergebnisse bei den Versuchen I, II, III, V und VII stimmen mehr weniger gut auf die Formel (CaO)₄P₂O₅, während bei den Versuchen IV und VI die Phosphorsäureentziehung nicht so weit gegangen ist; die erhaltenen Zahlen entsprechen aber immerhin mehr der Formel (CaO)₄P₂O₅ als jener des Tricalciumphosphats. Dass in diesen zwei Fällen der Process nicht so weit gediehen ist, führe ich, nach den Erfahrungen, die ich bei dem Studium dieser Reaction gemacht habe, auf eine ungenügende Menge von Eisenhydroxyd zurück.

Ob nun wirklich bei der in Rede stehenden Reaction ein Tetracalciumphosphat entsteht, lässt sich mit Gewissheit nicht sagen, da immerhin der Fall möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich ist, dass die untersuchten Lösungen ein, oder mehrere noch basischere Phosphate, neben Tricalciumphosphat, enthielten.

Will man nun aus den Resultaten der vorliegenden Untersuchung einen Rückschluss auf die Umwandlungen, welche ein in den Boden gebrachtes Calciumphosphat erleidet, ziehen, so ergibt sich, dass dieses — die Gegenwart einer genügenden Menge von Eisenhydroxyd und Kohlensäure vorausgesetzt — seine Phosphorsäure an das Eisen abgibt, so dass also schliesslich die ganze Phosphorsäure, welche man dem Boden in Form eines Calciumphosphats zugeführt hat, in diesem als phosphorsaures Eisenoxyd enthalten ist.

Die Thonerde, welcher man eine ähnliche Rolle wie dem Eisenhydroxyd zuschreiben muss, kommt hiebei weniger als das letztere in Betracht, da sie, als stärkste Silicatbase, bei der Verwitterung der Gesteine wohl in weit geringerem Masse als das Eisenhydroxyd auftreten dürfte.

Die obige Annahme, dass die absorbirte Phosphorsäure — in jenen Fällen, in welchen die Umstände dafür günstig sind — im Boden an Eisen gebunden ist, erklärt unter Anderem auch die Thatsache, dass Lysimeter- und Drainwässer immer nur eine äusserst geringe Menge Phosphorsäure enthalten.

Zur Beantwortung der weiteren Frage, in welcher Weise die so absorbirte Phosphorsäure wieder in Lösung gebracht wird, fehlt bis jetzt das experimentelle Material; die von Tuxen¹ gefundene Thatsache, dass bereits absorbirte Phosphorsäure durch Natriumsalze leichter als mit reinem Wasser ausgewaschen werden kann, dürfte aber vielleicht einen Anhaltspunkt zur Lösung dieser Frage geben.

¹ Peters, Ann. d. Landw., Bd. 49, S. 31.