ETH zürich

ETH Library

Zur Kenntnis des Tricalciumphosphates

Doctoral Thesis

Author(s):
Schibler, Luzius

Publication date:
1935

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000099270

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Zur Kenntnis des Tricalciumphosphates

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule

in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

LUZIUS SCHIBLER dipl. Ingenieur-Chemiker,

aus **Walterswil** (Solothurn)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer.

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Winterstein.

ZÜRICH 1935

Diss.-Druckerei A.-G. Gebr. Leemann & Co.

Stockerstr. 64.

Leer - Vide - Empty

Dem Andenken meines Vaters

Leer - Vide - Empty

Es ist mir ein Bedürfnis,

Herrn Prof. Dr. A. GUYER

für das rege Interesse, das er mir während der Ausführung vorliegender Arbeit als Lehrer und Mensch entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsübersicht.

	Seite
Einleitung	9
Analytischer Teil	14
Über die Bildung und Zusammensetzung von Tricalciumphosphat.	
Theoretisches	31
Experimentelles	38
Die Einwirkung von Salpetersäure auf Tricalciumphosphat	58
Zusammenfassung	78
Literaturverzeichnis	79

Leer - Vide - Empty

Einleitung.

Der Phosphor, ein für das Pflanzenwachstum unbedingt notwendiges Element, ist in der Natur außerordentlich verbreitet. Jeder Boden, auf dem sich pflanzliches Leben entwickelt, enthält Phosphor, meist in der Form kleiner Apatitkristalle. Durch saure Bodensäfte, die teils von den Wurzeln der Pflanzen ausgeschieden werden, teils durch Verwesung organischer Substanzen entstehen, werden diese Phosphate langsam aufgeschlossen, d. h. in eine für die Pflanzen assimilierbare Form übergeführt. Auch der Kohlensäuregehalt der Bodensäfte ist für diesen natürlichen Phosphataufschluß von größter Bedeutung. Hält nun aber dieser Aufschlußprozeß mit der Beanspruchung des Bodens durch das Pflanzenwachstum nicht Schritt, oder tritt schließlich überhaupt eine Verarmung des Bodens an phosphorsäurehaltigem Material ein, so wird die Entwicklung der Pflanzen gehemmt, sodaß die Ernteerträge sehr stark zurückgehen können. Diesem Erschöpfungszustand kann abgeholfen werden, indem man den Boden einige Zeit „ausruhen" läßt, d. h. ihm Gelegenheit gibt, seinen Gehalt an assimilierbarer Phosphorsäure wieder zu ergänzen. Dies wird jedoch nur dann möglich sein, wenn der Phosphatgehalt des Bodens nicht völlig erschöpft ist, was allerdings nur in seltenen Fällen zutreffen dürfte. Bei intensiver Bewirtschaftung ist jedoch die Einschaltung solcher längerer Ruhepausen nicht möglich, sodaß dem Boden die mangelnde assimilierbare Phosphorsäure auf künstlichem Wege zugeführt werden muß. Dies geschah bis etwa zur Mitte des vergangenen Jahrhunderts fast ausschließlich durch Düngung mit tierischen Exkrementen, die neben Phosphorsäure auch die weiteren, dem Boden oft mangelnden biogenen Elemente Stickstoff und Kalium, wenn auch alle drei in kleinen Mengen, enthalten. Nach den grundlegenden Arbeiten von *Liebig* (1840) entwickelte sich sehr rasch die Düngemittelindustrie, in der von Anfang an die Herstellung von Phosphatdüngern mengenmäßig den

ersten Platz einnahm. Als Rohmaterial für die Phosphatdünger dienten zuerst Knochenaschen, später verschiedene Mineralien, Apatite und Phosphorite. In allen diesen Rohstoffen ist die Phosphorsäure überwiegend an Calcium gebunden, wie man annahm, in der Form von unlöslichem Tricalciumphosphat. Die direkte Anwendung dieser Rohmaterialien als Düngemittel ergab, wie man bald bemerkte, keine wesentliche Steigerung der Ernteerträge, eine Folge des nur langsamen natürlichen Aufschlusses. Es handelte sich also darum, durch Behandlung mit Chemikalien die in den Rohstoffen vorhandene Phosphorsäure in assimilierbare Form zu bringen. In neuerer Zeit ist man, gestützt auf langjährige Erfahrungen, dazu gekommen, nicht nur der wasserlöslichen, von der Pflanze also unmittelbar aufnehmbaren Phosphorsäure Düngewirkung zuzuschreiben, da die Aufschlußkraft des Bodens auch in Rechnung zu stellen ist. Aus diesem Grunde ist die Anwendung wasserlöslicher Phosphorsäure in vielen Fällen nicht notwendig, es genügt vielmehr, dem Boden ein Düngemittel zuzuführen, das von diesem selbst weiter aufgeschlossen und damit der Pflanze in assimilierbarer Form zur Verfügung gestellt werden kann. Dieser Prozeß nimmt allerdings längere Zeit in Anspruch, sodaß eine Düngewirkung zwar nicht momentan, dafür aber umso nachhaltiger eintritt. Je nach Beschaffenheit des Bodens, sowie nach der gewünschten Düngerwirkung sind also verschiedene Düngemittel anzuwenden.

Die Phosphatdüngemittel lassen sich nach *H. H. Frank* (1) in vier Hauptgruppen einteilen, die jedoch nicht ganz streng voneinander zu trennen sind. Die erste Gruppe umfaßt die sog. Superphosphate, die durch Einwirkung von Säuren auf Rohphosphate gewonnen werden. Die Superphosphate enthalten hauptsächlich wasserlösliche Phosphorsäure, d. h. Monocalciumphosphat. Zur zweiten Gruppe gehören die Phosphatschlacken, die als Nebenprodukte bei der Stahlfabrikation entstehen und die in feingemahlenem Zustande als Thomasmehle eine sehr große Bedeutung erhalten haben. Die Thomasmehle werden nach ihrem Gehalt an zitronensäurelöslichem P_2O_5, das als Silicocarnotit $Ca_3(PO_4)_2 \cdot 2\,CaO \cdot SiO_2$ vorliegt, bewertet. Drittens sind die sog. Glühphosphate zu erwähnen, die aus Rohphosphaten durch Einwirkung von

Soda, Kieselsäure etc. bei hoher Temperatur gewonnen werden. Zu dieser Gruppe gehören die „Rhenania"-Phosphate, bei denen es sich um alkalihaltige Calciumphosphate in Mischung mit Calciumsilikaten handelt. Die Glühphosphate enthalten P_2O_5 in zitratlöslicher und zitronensäurelöslicher Form. Die vierte Gruppe wird schließlich von denjenigen Produkten gebildet, die auf dem Umweg über reine Phosphorsäure hergestellt werden. Die Rohphosphate werden in diesem Fall entweder mit überschüssiger Säure behandelt, worauf man die freigewordene Phosphorsäure isoliert, oder man gewinnt zunächst durch Glühen der Rohphosphate mit SiO_2 und Kohle elementaren Phosphor, der dann durch Oxydation in Phosphorsäure übergeführt wird, aus der dann durch Neutralisation die verschiedensten Produkte hergestellt werden. Zu dieser Gruppe gehören die meist sehr hochwertigen Mischdünger. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Aufschlußverfahren mit Angaben der betreffenden Patentliteratur gibt *A. Likiernik* in einer im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeit (2).

Mit Ausnahme der Thomasmehle liegen fast allen heute in größerem Maßstabe hergestellten Phosphatdüngemitteln als Ausgangsprodukte Phosphorite zu Grunde. Es ist deshalb verständlich, wenn die Kalkphosphate und verwandte Verbindungen auch in neuerer Zeit wieder Gegenstand intensivster Forschung sind. Die Probleme, die mit dem Phosphataufschluß zusammenhängen, machen eine möglichst genaue Kenntnis der Struktur und Zusammensetzung der phosphorhaltigen Mineralien notwendig. Den Hauptbestandteil dieser Stoffe schien das Tricalciumphosphat zu bilden, dessen Eigenschaften, insbesondere die Löslichkeit, in einer ganzen Reihe von Arbeiten untersucht wurden (3, 4). Eine kurze Zusammenstellung und Diskussion dieser sich oft widersprechenden Forschungsergebnisse gibt ebenfalls *A. Likiernik* (2). Auf eine Wiederholung dieses Berichtes über den Stand der Erforschung des Systems $CaO—P_2O_5—H_2O$ und die damit zusammenhängenden Fragen kann, abgesehen von einigen neueren Ergebnissen, in dieser Arbeit verzichtet werden.

Eine bemerkenswerte Bereicherung und Erweiterung erfuhr die Erforschung der Kalkphosphate durch die neueren Methoden der Kristallographie.

Vergleiche von Röntgendiagrammen der verschiedenen Mineralien und künstlich hergestellter Präparate erwiesen sich besonders in Verbindung mit thermischen Analysen für die Aufklärung von Strukturproblemen und für die Feststellung von Umsetzungen etc. als sehr fruchtbar. In der Hauptsache sind diese Arbeiten einerseits *G. Trömel, F. Körber* und *H. Möller* (5, 6, 7), anderseits *A. Schleede, H. Schmidt* und *H. Kindt* (8), ferner *A. Bredig, H. Füldner* und *H. Frank* (9, 10), sowie den Amerikanern *S. B. Hendricks, W. L. Hill, M. E. Jefferson* und *K. B. Jacob* (11) zu verdanken. Eine Übersicht dieser Ergebnisse gibt *H. Frank* (1). Danach kommt praktisch allen natürlichen Phosphoriten Apatitstruktur zu, die die geringe Löslichkeit bedingt, während reine Tricalciumphosphatpräparate eine relativ große Löslichkeit in Zitratlösung und 2 % iger Zitronensäure aufweisen. Das wesentliche Moment beim Rohphosphataufschluß bestünde demnach in einer Zerstörung der Apatitstruktur. Es ist klar, daß sich aus diesen Erkenntnissen für den Phosphataufschluß, insbesondere für die Herstellung von Glühphosphaten, interessante Perspektiven ergeben.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Anschluß an die oben erwähnte Arbeit von *A. Likiernik* (2) vorgenommen. *A. Likiernik* unterzog hauptsächlich die Einwirkung von Salpetersäure verschiedener Konzentration und in verschiedener Menge auf Rohphosphate einer eingehenden Prüfung. Er stellte dabei fest, daß die Aufschlußprodukte sehr wenig Dicalciumphosphat enthalten und glaubt, daß die Reaktion:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,HNO_3 \rightarrow 2\,CaHPO_4 + Ca(NO_3)_2$$

primär überhaupt nicht eintritt. Es soll vielmehr beim Aufschluß direkt Monocalciumphosphat entstehen, während die kleinen Dicalciumphosphatmengen als sekundäres Umsetzungsprodukt zu betrachten sind. Weiterhin wurde festgestellt, daß die beim Aufschluß eintretenden Stickstoffverluste nicht nur auf die organischen Bestandteile der Phosphorite zurückzuführen sind.

Hier sollten nun die Verhältnisse beim salpetersauren Aufschluß an Hand von reinem Tricalciumphosphat geprüft werden. Es handelte sich deshalb zunächst darum, Tricalciumphosphat her-

zustellen, das der Formel $3\,CaO \cdot P_2O_5$ gerecht wird. Bekanntlich werden bei der Ausfällung von tertiärem Calciumphosphat gewöhnlich Präparate erhalten, die in ihrer Zusammensetzung meist wesentlich von der für die Verbindung $3\,CaO \cdot P_2O_5$ berechneten abweichen. Dies trifft vor allem auch für die meisten käuflichen Proben zu. *H. Daneel* und *K. W. Fröhlich* (12) geben ein Verfahren an, nach welchem ein Produkt erhältlich ist, das die geforderte Zusammensetzung hat. In dieser Arbeit wurde versucht, über die Einflüsse der Art der Fällung und Trocknung auf die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte etwas Näheres zu erfahren. Schließlich konnte ein Tricalciumphosphat-ähnlicher Körper erhalten werden, der als Ausgangsprodukt für die Aufschlußversuche geeignet schien. Auf die Anwendung kristallographischer Untersuchungsmethoden wurde verzichtet, dagegen umso größeres Gewicht auf die chemischen Analysenmethoden gelegt. Die hier in Frage kommenden analytischen Verfahren wurden deshalb zunächst hinsichtlich ihrer Eignung für rasch und genau auszuführende Serienbestimmungen einer kurzen, kritischen Prüfung unterzogen.

Analytischer Teil.

Da in vorliegender Arbeit serienweise Calciumbestimmungen in Gegenwart von Phosphorsäure auszuführen waren, so mußte eine der bekannten, hierzu geeigneten Methoden ausgewählt werden. Viele derselben sind jedoch wegen ihrer Langwierigkeit für Serienversuche kaum brauchbar, andere ermangeln der hier notwendigen Genauigkeit. Die Literatur über dieses Gebiet ist außerordentlich umfangreich (13) und die Angaben der verschiedenen Autoren sind selten übereinstimmend. Es wurden folgende Verfahren in Betracht gezogen:

1. Ausfällung der Phosphorsäure als Ferriphosphat, Bestimmung des Calciums im Filtrat.
2. Ausfällung des Calciums als Sulfat in alkoholischer Lösung.
3. Ausfällung des Calciums mit einer bekannten Menge Oxalat und Rücktitration des Oxalatüberschusses mit Permanganat.
4. Ein- oder mehrmalige Ausfällung des Calciums als Oxalat in saurer Lösung.

Zur Orientierung wurde eine Calciumnitratlösung von bekanntem CaO-Gehalt hergestellt und nach den vorstehenden Methoden analysiert.

Herstellung und Analyse der Standardlösung.

17,562 gr chemisch reines, 3 Stunden bei 110° getrocknetes Calciumkarbonat ($CaCO_3$ zur Silikatanalyse von Kahlbaum), das bei der Untersuchung einer Probe durch Erhitzen auf 1000° im elektrischen Ofen einen Gehalt von 56,12 % CaO (ber. 56,03 %) ergab, wurden in einem 2-Liter-Meßkolben in reiner, eisenfreier Salpetersäure gelöst. Der zur völligen Lösung notwendige Überschuß an Säure wird mit Ammoniak abgestumpft und dann mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

25 ccm der Lösung enthalten demnach

$$\frac{17{,}562 \cdot 56{,}07}{100{,}07 \cdot 80} = 0{,}1230 \text{ gr CaO}$$

Analysen dieser Lösung nach den gewöhnlichen Verfahren (14) der Ausfällung des Calciums aus neutraler, siedender Lösung in Gegenwart von Ammonchlorid mit einem Überschuß von heißer Ammonoxalatlösung, ergab in 25 ccm:

Nach der titrimetrischen Methode mit $KMnO_4$	Nach der gravimetrischen Methode als CaO
0,1225 gr CaO	0,1237 gr CaO
0,1227	0,1245
0,1230	0,1247
0,1228	0,1242

25 ccm dieser CaO-Standardlösung wurden nun mit je 25 ccm einer Diammonphosphatlösung (entspr. ca. 0,1 gr P_2O_5) versetzt und an Hand dieser Mischungen die oben erwähnten Analysenmethoden kurz nachgeprüft.

1. Ausfällung der Phosphorsäure als Ferriphosphat und Bestimmung des Calciums im Filtrat (14, 15, 16, 17, 18).

50 ccm einer Lösung von Calciumnitrat und Ammonphosphat, enthaltend genau 0,1230 gr CaO und ca. 0,1 gr P_2O_5, werden mit einer Lösung von Ammonkarbonat versetzt bis zur schwachen Trübung, die mit Salzsäure wieder zum Verschwinden gebracht wird. Nun versetzt man mit 15 ccm 5 % Ammonacetat und 20 ccm Ferrichloridlösung (20 ccm enthalten 0,25 gr $FeCl_3$), verdünnt mit Wasser auf 100 ccm und erhitzt, kocht 1 Minute und filtriert. Der Niederschlag wird mit 1 %iger Ammonacetatlösung ausgewaschen, das Filtrat mit etwas Ammoniak versetzt, zum Sieden erhitzt und mit 30 ccm siedender 4 % iger Ammonoxalatlösung gefällt. Von der Fällung wird abfiltriert, viermal mit je 30 ccm heißem ammonoxalathaltigem Wasser gewaschen, geglüht und gewogen.

Gefunden: 0,1151 gr CaO Ber. 0,1230 gr CaO
0,1149

Der Fehler dieser Resultate rührt offenbar davon her, daß der Ferriphosphatniederschlag auch nach viermaligem Auswaschen

noch Calcium zurückhält. Bei gleicher Durchführung der Analyse, aber zehnmaligem Auswaschen des Niederschlages mit je 30 ccm heißem ammonoxalathaltigem Wasser, ergibt sich:

Gefunden: 0,0980 gr CaO Ber. 0,1230 gr CaO
0,1020

Bei diesen Bestimmungen scheint die große Menge der mit dem Waschwasser ins Filtrat gelangenden Ammonsalze die Ausfällung des Calciums beeinträchtigt zu haben (19, 20). Zwei weitere analog den vorigen durchgeführte Analysen, bei denen jedoch vor der Oxalatfällung die Ammonsalze durch Eindampfen und Erhitzen vertrieben wurden, ergaben:

Gefunden: 0,1147 gr CaO Ber. 0,1230 gr CaO
0,1136

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß auch bei sehr intensivem Auswaschen der Ferriphosphatniederschlag kaum von eingeschlossenem Calcium befreit werden kann. Wegen der Langwierigkeit des Vorgehens wurde diese Methode nicht weiter in Betracht gezogen.

2. *Fällung des Calciums als Sulfat in alkoholischer Lösung* (13, 14, 21, 22).

Diese Methode der Trennung von Calcium und Phosphorsäure beruht auf der Unlöslichkeit des Calciumsulfates in verdünntem Alkohol. Einige orientierende Versuche wurden folgendermaßen vorgenommen: 25 ccm der CaO-Standardlösung werden a) mit 25 ccm Wasser, b) mit 25 ccm Diammonphosphatlösung (mit 0,1 gr P_2O_5) versetzt. Nun fügt man zu beiden Proben 5 ccm 10 %ige Schwefelsäure (23) und 200 ccm 96 %igen Alkohol hinzu und läßt 12 Stunden stehen. Dann wird der Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und schwach geglüht. Auch wurde versucht, nach neuen Vorschlägen (24) den Niederschlag nur mit Alkohol und Äther zu waschen, im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd zu trocknen und als $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ zu wägen. Das Trocknen des Niederschlages im Trockenschrank bei etwa 110° ergab meist ganz unbrauchbare Werte (25). In einer Lösung, enthaltend 0,1230 gr CaO, wurde gefunden:

Phosphorsäure abwesend		Phosphorsäure anwesend	
Niederschlag 3 mal mit 10 ccm 70%ig. Alkohol u. 3 mal mit Aether gewaschen, im Vacuum über P_2O_5 getrocknet:	Niederschlag 3 mal mit je 10 ccm 70% Alkohol gewaschen bei 625° ½ Stunde geglüht:	Niederschlag 3 mal mit 10 ccm 70%ig. Alkohol u. 3 mal mit Aether gewaschen, im Vacuum über P_2O_5 getrocknet:	Niederschlag 3 mal mit 70% Alkohol gewaschen, bei 625° ½ Stunde geglüht:
0,1245 gr CaO	0,1228 gr CaO	0,1234 gr CaO	0,1229 gr CaO
0,1237	0,1235	0,1245	0,1230
0,1233	0,1232	0,1231	0,1228
0,1231	0,1227	0,1234	0,1226

Die erhaltenen Werte kommen dem berechneten durchschnittlich sehr nahe. Die Anwesenheit von Phosphorsäure beeinflußt die Bestimmung des Calciums auf diesem Wege nicht.

Was die Wägungsform des Niederschlages anbetrifft, so geben beide hier in Betracht gezogenen Möglichkeiten brauchbare Resultate. Die Ergebnisse der Analysen, bei denen der Niederschlag nach dem Trocknen im Exsikkator als $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ gewogen wurde, fallen eher etwas zu hoch aus, was auf Feuchtigkeitsspuren hinweist. Eine SO_3-Abgabe des Calciumsulfates beim Erhitzen auf 625° scheint nicht stattzufinden, was aus den Resultaten, sowie auch daraus hervorgeht, daß praktisch dasselbe Gewicht des Niederschlages gefunden wurde, wenn nach der ersten Wägung der Tiegelinhalt mit etwas Schwefelsäure und Alkohol befeuchtet und abermals kurz auf 600° erhitzt worden war. Diese Art der Bestimmung des Calciums neben Phosphorsäure ergibt also gute und gleichmäßige Werte (26), hat aber den Nachteil, daß die Fällungen vor der Filtration 12 Stunden stehen sollen. Auch ist der große Alkoholverbrauch für Serienbestimmungen nachteilig.

3. Fällung des Calciums mit genau bekannter Menge Oxalat und Rücktitration des Oxalatüberschusses mit Permanganat (27, 28, 29).

50 ccm der Standardlösung werden in einem 100 ccm Meßkolben mit 10 ccm 25 %iger Phosphorsäure und genau 20 ccm einer ¼ normalen Ammonoxalatlösung (entspr. $\frac{124{,}08}{8} = 15{,}51$ gr Ammonoxalat in einem Liter Wasser) versetzt. Den Säureüberschuß stumpft man nun mit 10 ccm 10 %iger Natronlauge ab, so-

daß eine lakmussaure, aber nicht congosaure Lösung entsteht. Nun wird genau zur Marke aufgefüllt und nach dem Umschütteln durch ein glattes und trockenes Kieselgurfilter (30) von ca. 12 cm Durchmesser filtriert. 50 ccm des Filtrates werden nach Zusatz von 10—15 ccm 25 % iger Schwefelsäure warm mit $^1/_{10}$ normalem Permanganat titriert.

Gef.	0,1238 gr CaO	Ber.	0,1230 gr CaO
	0,1245		
	0,1228		
	0,1232		
	0,1252		
	0,1245		

Die erhaltenen Resultate sind nicht ganz übereinstimmend, verglichen mit dem berechneten Wert meist zu hoch. Die Methode hat den Vorteil, daß die Bestimmungen sehr rasch gemacht sind, doch ist die Genauigkeit nicht ausreichend. Der Titer der Oxalatlösung muß oft kontrolliert werden, da er sich mit der Zeit stark ändert.

4. Ein- oder mehrmaliges Fällen des Calciums aus saurer Lösung als Oxalat.

Das Calcium kann auch in oxal- oder essigsaurer Lösung quantitativ abgeschieden werden, überdies entsteht die Fällung in saurer Lösung grobkristallinischer und leichter filtrierbar (28, 31, 32). Ist in der lakmus-, aber nicht congosauren Lösung zugleich Phosphorsäure vorhanden, so sollte die Möglichkeit bestehen, das Calcium mit Oxalsäure zu fällen, während die Phosphorsäure gelöst bleibt. Mit andern Worten soll die Trennung auf Grund des Unterschiedes in der Löslichkeit von Tricalciumphosphat bezw. Dicalciumphosphat und Calciumoxolat in der lakmussauren Lösung durchgeführt werden (33, 34).

25 ccm der Standardlösung werden mit 25 ccm Diammonphosphatlösung (entspr. ca. 0,1 gr P_2O_5) vermischt. Nun versetzt man mit 2 ccm 25 % iger Salpetersäure und 20 ccm 10 % igem Ammonchlorid, erhitzt zum Sieden und fällt mit 30 ccm 4 % iger, siedender Ammonoxalatlösung. Nach 10 Minuten wird die Fällung abfiltriert. Für die titrimetrischen Bestimmungen benützt man dabei Analysen-

filter von Schleicher und Schüll, für die gravimetrisch zu bestimmenden Niederschläge werden gut ausgeglühte Porzellan-Goochtiegel verwendet. Die ersteren werden mit heißem Wasser solange gewaschen, bis das Waschwasser keine Oxalatreaktion mehr zeigt, dann in heißer, verdünnter Schwefelsäure gelöst und schließlich nach dem Verdünnen mit heißem Wasser auf 150—200 ccm mit $^1/_{10}$ normalem Permanganat titriert (35). Die zur gravimetrischen Bestimmung kommenden Niederschläge werden in den Goochtiegeln mit ammonoxalathaltigem, heißem Wasser gewaschen, dann im elektrischen Ofen langsam erhitzt und anschließend eine Stunde bei 1000° geglüht. Hierauf läßt man im Vakuum über Phosphorpentoxyd erkalten, stellt dann die Tiegel in Wägegläsern in die Waage und wägt nach ca. $^1/_2$ Stunde.

Gef. titrimetrisch	gravimetrisch	Ber.
0,1215 gr CaO	0,1241 gr CaO	0,1230 gr CaO
0,1217	0,1245	
0,1214	0,1242	

Daß die erhaltenen Werte bei genau gleich vorgenommener Ausfällung des Calciumoxalats bei nachfolgender titrimetrischer Bestimmung zu klein, die gravimetrischen aber zu hoch ausfallen, kann damit erklärt werden, daß ziemliche Mengen von Phosphorsäure mit in den Niederschlag gerissen werden (36). Wenn die titrimetrisch zu bestimmenden Calciumoxalatniederschläge nach 4—5 maligem Auswaschen mit je 25 ccm heißem Wasser bereits frei von löslichem Oxalat sind, enthalten sie immer noch deutliche Spuren von Phosphorsäure, die auch durch noch längeres Auswaschen kaum zu entfernen sind. Die Phosphorsäure ist offenbar als $Ca_3(PO_4)_2$ oder $CaHPO_4$ vorhanden, ersetzt also einen Teil der Oxalsäure im Niederschlag, worauf also, da ja beim Titrieren tatsächlich die Oxalsäure bestimmt wird, der Fehler der Bestimmungen beruht. Bei den gravimetrisch bestimmten Niederschlägen dagegen wirkt die mitausgefallene Phosphorsäure im Sinne einer Erhöhung der erhaltenen Werte.

Um phosphorsäurefreie Niederschläge zu bekommen, ist vorgeschlagen worden, die Fällung zu wiederholen, d. h. das zuerst gefällte, Phosphorsäure enthaltende Calciumoxalat in Säure aufzulösen und ein zweites Mal auszufällen (33). Es zeigt sich je-

doch, daß zur Auflösung des Calciumoxalates bedeutende Mengen von Säure erforderlich sind. Entsprechend 0,1 gr CaO müssen ca. 20 ccm 2-norm. Salzsäure angewendet werden, die vor der zweiten Ausfällung natürlich wieder teilweise mit Ammoniak neutralisiert werden muß. Dadurch gelangt ziemlich viel Ammonsalz in die Lösung. Jedenfalls ist bei der zweiten Fällung ein weiterer Zusatz von NH_4Cl nicht notwendig und auch nicht ratsam, da größere Mengen von Ammonsalzen die Ausfällung des Calciumoxalates beeinträchtigen können und die durch Ammoniak neutralisierten 20 ccm 2-norm. HCl bereits ca. 20 ccm 10 % iger Ammonchloridlösung entsprechen.

Es wurde nun wie folgt vorgegangen: 25 ccm der Standardlösung werden wiederum mit Diammonphosphatlösung entspr. 0,1 gr P_2O_5 vermischt, dann 2 ccm 25 % ige Salpetersäure und 20 ccm 10 % ige Ammonchloridlösung hinzugefügt und zum Sieden erhitzt. Dann fällt man mit 30 ccm 4 % iger siedender Ammonoxalatlösung. Nach einigen Minuten gießt man die überstehende Lösung durch ein Filter und dekantiert mit 30 ccm heißem Wasser. Dann löst man den Niederschlag in 20 ccm 2-normaler, warmer Salzsäure. Sobald klare Lösung eingetreten ist, stumpft man die Säure mit 12 ccm 2,5 % igem Ammoniak ab, erhitzt zum Sieden und fällt wieder mit 20 ccm heißer 4 % iger Ammonoxalatlösung. Nach einiger Zeit fügt man noch 12 ccm 2,5 % iges Ammoniak hinzu und läßt dann ½ Stunde stehen. Die weitere Behandlung der Niederschläge erfolgte wie oben, d. h. es wurden auch hier titrimetrische und gravimetrische Bestimmungen gemacht.

Ber.	0,1230 gr CaO	Gef.	titrimetrisch	gravimetrisch
			0,1234 gr CaO	0,1235 gr CaO
			0,1226	0,1237
			0,1224	0,1233
			0,1240	0,1228

Die Werte, die auf diesem Wege erhalten werden, sind brauchbar. Die kleinen Unregelmäßigkeiten sind wohl zum Teil auf Ungenauigkeiten zurückzuführen, die durch den längeren Analysengang bedingt sind. Trotzdem wurde auf die Anwendung dieser Methode bei den späteren Arbeiten zu Gunsten der nachfolgenden verzichtet.

5. Ausfällung des Calciums in saurer Lösung mit Ammonoxalat und Befreiung des Niederschlages von mitausgefallener Phosphorsäure durch längeres Stehenlassen der Calciumoxalatfällung.

Wie bereits angeführt (vergl. S. 19), enthält der in Gegenwart von Phosphorsäure ausgefällte Calciumoxalatniederschlag immer etwas Phosphorsäure, was sowohl die nachfolgende titrimetrische wie gravimetrische Bestimmung stört. Da die Phosphorsäure auch bei längerem Auswaschen (ein zu intensives Auswaschen des Calciumoxalatniederschlages, besonders mit reinem Wasser, ist sowieso unstatthaft infolge der, wenn auch geringen Löslichkeit des Salzes) nicht völlig aus der Fällung zu entfernen ist, so muß angenommen werden, daß sie in Form von $CaHPO_4$ oder $Ca_3(PO_4)_2$ vorliegt. Es zeigt sich nun, daß zwischen der im Niederschlag sich befindenden, wahrscheinlich an Calcium gebundenen Phosphorsäure und den überschüssigen Oxalatjonen in der überstehenden Lösung mit der Zeit ein Austausch stattfindet im Sinne von:

$$CaHPO_4 + \begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COO \diagdown \\ | \quad Ca \\ COO \diagup \end{matrix} + (NH_4)_2HPO_4$$

bezw.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3 \begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix} \longrightarrow 3 \begin{matrix} COO \diagdown \\ | \quad Ca \\ COO \diagup \end{matrix} + 2(NH_4)_3PO_4$$

Es ist auch schon vorgeschlagen worden, die Fällung des Calciums in Gegenwart von Phosphorsäure sogar, wie üblich, in schwach ammoniakalischer Lösung vorzunehmen, wobei natürlich noch größere Mengen von sekundärem, bezw. tertiärem Calciumphosphat in den Niederschlag gelangen. Durch längeres Stehenlassen findet jedoch auch hier ein Austausch statt, sodaß schließlich alle Phosphorsäure aus dem Niederschlag in die Lösung übergegangen ist (34).

In den hier ausgeführten Versuchen wurde von der Fällung aus ammoniakalischer Lösung abgesehen, nicht zuletzt deshalb, weil in saurer Lösung die Fällung grobkristallinischer und leichter filtrierbar erhalten wird. Ein Zusatz von Ammonchlorid ist jedoch unter allen Umständen zu empfehlen (37), da sonst das

Calciumoxalat selbst von gehärteten Filtern kaum zurückgehalten wird (31).

Weiterhin wurde wie folgt verfahren: 25 ccm der Standardlösung vermischt man wie oben mit 25 ccm Ammonphosphat, versetzt mit 2 ccm 25 % iger Salpetersäure und 20 ccm 10 % igem Ammonchlorid und fällt wie üblich kochend mit Ammonoxalat. Die Fällung wird nun über Nacht stehen gelassen, wobei der oben erwähnte Austausch stattfindet. Es zeigt sich, daß nach dieser Zeit der Caliumoxalatniederschlag praktisch phosphorsäurefrei ist. Aufwirbeln des Niederschlages durch ein Rührwerk dürfte die Umsetzung wesentlich beschleunigen. Schließlich wird die überstehende Lösung durch ein Schleicher und Schüll'sches Analysenfilter von 11 cm Durchmesser gegossen, dann wird 4—5 mal mit heißem Wasser dekantiert (je ca. 50 ccm), dabei achtet man darauf, daß möglichst wenig Calciumoxalat auf das Filter gespült wird. Es zeigt sich, daß nach dem vierten Mal Auswaschen das Waschwasser gewöhnlich oxalatfrei ist (35). Wenn der letzte Anteil der Waschflüssigkeit völlig abgetropft ist, schiebt man das Fällungsbecherglas mit der Hauptmenge des Niederschlages unter den Trichter und löst nun die auf dem Filter haftenden Teile des Calciumoxalates durch Aufspritzen von heißer, verdünnter Schwefelsäure. Das Durchstoßen des Filters ist wegen der nachfolgenden Titration mit Permanganat nicht zu empfehlen, weil die dadurch in die Flüssigkeit gelangenden Filterfasern die Genauigkeit der Titration beeinträchtigen könnten. Bei den hier verwendeten Schleicher und Schüll'schen Analysenfiltern konnte zwar auch bei Anwesenheit von ziemlichen Mengen von Filterfasern keine Störung der Titration konstatiert werden (38). Durch mehrmaliges Spülen des Filters mit heißer, verdünnter Schwefelsäure und heißem Wasser gelangt der Niederschlag, bezw. die Oxalsäure und das entstandene Calciumsulfat quantitativ in das Becherglas zurück. Die Lösung wird auf ca. 150—200 ccm gebracht und heiß mit $^1/_{10}$ normalem Permanganat titriert.

Gef.	titrimetrisch	gravimetrisch (als CaO)	Ber.	0,1230 gr CaO
	0,1228 gr CaO	0,1233 gr CaO		
	0,1229	0,1235		
	0,1229	0,1231		

Die *Trennung* von Calcium und Phosphorsäure wurde in der Folge immer nach der eben geschilderten Methode vorgenommen. Was nun die *Bestimmung* des Calciums anbetrifft, so können verschiedene Möglichkeiten in Frage kommen (39, 40, 41). Von der Überführung des Calciumoxalates ins Fluorid oder ins Sulfat wurde abgesehen. Durch Trocknen, Erhitzen oder Glühen kann das Oxalat in folgende, zur Wägung bestimmte Verbindungen übergeführt werden:

	Faktor zur Umrechnung	
	in CaO	in Ca
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	0,38382	0,27434
CaC_2O_4	0,43780	0,31293
$CaCO_3$	0,56038	0,40049
CaO	1,00000	0,71470

Ein orientierender Versuch zur Ermittlung des Verhaltens von Calciumoxalat ($C_2O_4Ca \cdot H_2O$) beim Erhitzen ergab folgende Kurve:

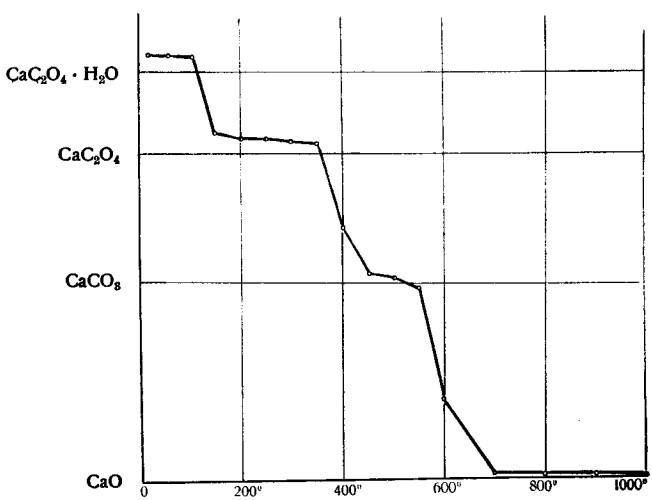

Fig. 1.

Auf der Abszisse ist die Temperatur, auf der Ordinate das Gewicht der jeweils vorliegenden Substanz abgetragen, die genau 0,1 gr CaO entspricht. Es wurde in allen Fällen 2 Stunden im

elektrischen Ofen auf die betreffende Temperatur erhitzt und nach dem Abkühlen im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd gewogen. Aus dem Verlauf der Kurve ist folgendes zu ersehen: Der Niederschlag $C_2O_4Ca \cdot H_2O$ bleibt beim Erhitzen bis wenig über 100° als solcher erhalten, jedoch fallen die Werte aus der Wägung des getrockneten, wasserhaltigen Oxalates etwas zu hoch aus. Von etwa 140° an verliert der Niederschlag rasch Wasser und hat von ungefähr 200° bis 350° ein annähernd konstantes Gewicht (43), das jedoch von C_2O_4Ca auf CaO umgerechnet wiederum zu hohe Resultate ergibt. Zwischen 350° und 450° erfolgt die Umwandlung des Oxalates ins Karbonat (42, 44), das, gewogen und in CaO umgerechnet, gute Werte ergibt. Jedoch ist, wie aus der Kurve ersichtlich, die Temperatur streng zwischen 450° und 500° zu halten, da etwa bei 525° bereits die CO_2-Abgabe beginnt (42, 44). (Von der Erhitzung des Niederschlages in einer CO_2-Atmosphäre (47) wurde abgesehen.) Die Umwandlung in CaO ist bei 700° schon beinahe vollständig, für analytische Zwecke jedoch noch ungenügend. Wie aus dem Verlauf der Kurve hervorgeht, fallen selbst die Werte, die durch Glühen zwischen 900° und 1000° erhalten werden, noch merklich zu hoch aus (41).

Die im folgenden noch angegebenen Vergleichswerte, die die oben gemachten Erfahrungen zum größten Teil bestätigen, wurden so erhalten, daß die Calciumoxalatfällungen in der jeweils angegebenen Weise ausgewaschen und hierauf bei verschiedenen Temperaturen getrocknet, bezw. geglüht und dann gewogen wurden.

Die Ausfällung geschah in allen Fällen aus saurer, kochender, ammonchloridhaltiger Lösung mit einem Überschuß heisser, 4 %-iger Ammonoxalatlösung. Vor dem Weiterverarbeiten wurden die Fällungen 12 Stunden stehen gelassen. Die Filtration erfolgte in gut ausgeglühten Goochtiegeln von etwa 10—12 gr Gewicht. Das Erhitzen der Niederschläge wurde im elektrischen Ofen, dessen Temperatur mit einem Stickstoffthermometer, bezw. einem Platin-Rhodium-Thermoelement bestimmbar war, vorgenommen. Die angegebenen Werte beziehen sich nicht auf eine Standardlösung, sondern können nur unter sich verglichen werden.

Art des Auswaschens	Art der Trocknung etc.	Bestimmungsform
a) 3 mal 20 ccm heißes, ammonoxalathaltiges Wasser	2 Stunden im Vakuumexsikkator über P_2O_5	$C_2O_4 \cdot Ca \cdot H_2O$
b) je 3 mal mit 20 ccm 96%igem Alkohol u. Aether gewaschen	2 Stunden im Vakuumexsikkator über P_2O_5	$C_2O_4 \cdot Ca \cdot H_2O$
c) 3 mal 20 ccm heißes, ammonoxalathaltiges Wasser	$^1/_2$ Stunde auf 250°, dann 1 Stunde auf 500° erhitzt	$CaCO_3$
d) je 3 mal mit 20 ccm 96%igem Alkohol u. Aether gewaschen	$^1/_2$ Stunde auf 250°, dann 1 Stunde auf 500° erhitzt	$CaCO_3$
e) 3 mal 20 ccm heißes, ammonoxalathaltiges Wasser	1 Stunde bei ca. 950° geglüht	CaO
f) je 3 mal mit 20 ccm 96%igem Alkohol u. Aether gewaschen	1 Stunde bei ca. 950° geglüht	CaO

Resultate:

	a)	b)	c)	d)	e)	f)	
1.	0,1070	0,1065	0,1056	0,1050	0,1107	0,1101	gr CaO
2.	0,1171	0,1164	0,1160	0,1150	0,1219	0,1207	
3.	0,1205	0,1222	0,1173	0,1182	0,1225	0,1222	
4.	0,1229	0,1227	0,1199	0,1199	0,1147	0,1233	
5.	0,1184	0,1174	0,1167	0,1169	0,1206	0,1201	

Bei den folgenden Versuchen No. 6—10 wurde die Fällung wie oben vorgenommen, dann nach 12-stündigem Stehen mit heißem, ammonoxalathaltigem Wasser in den Tiegel gespült, hierauf je 3 mal mit 20 ccm heißem Wasser, 96 % igem Alkohol und Äther gewaschen. Trocknung, bezw. Glühen wie angegeben.

	2 Stunden im Vakuum über P_2O_5: ($C_2O_4Ca \cdot H_2O$)	Langsam auf 500° erhitzt, dann 1 Stunde bei 500°: ($CaCO_3$)	1 Stunde bei 1000° geglüht: (CaO)
6.	0,1052 gr CaO	0,1047 gr CaO	0,1073 gr CaO
7.	0,1153	0,1143	0,1174
8.	0,1165	0,1157	0,1178
9.	0,1176	0,1168	0,1188
10.	0,1179	0,1171	0,1201

Bei den folgenden Versuchsreihen a) und b) wurden die Calciumoxalatniederschläge je 3 mal mit 20 ccm heißem, ammonoxalathaltigem Wasser, bei den Versuchen unter c), d) und e)

überdies noch je 3 mal mit 20 ccm heißem Wasser, hierauf mit Alkohol und Äther ausgewaschen.

	a) Langsam auf 500° erhitzt 1 Stunde bei 500° geglüht ($CaCO_3$)	b) 1 Stunde bei 950° geglüht (CaO)	c) 2 Stund. im Vakuum über P_2O_5 getrocknet ($C_2O_4Ca \cdot H_2O$)	d) Langsam auf 500° erhitzt 1 Stunde bei 500° geglüht ($CaCO_3$)	e) 1 Stunde bei 950° geglüht (CaO)	
11.	0,1234	0,1275	0,1247	0,1236	0,1268	gr CaO
12.	0,1255	0,1279	0,1257	0,1246	0,1272	
13.	0,1346	0,1375	0,1361	0,1345	0,1352	
14.	0,1329	0,1346	0,1341	0,1328	0,1335	
15.	0,1284	0,1326	0,1295	0,1283	0,1298	

In den Versuchen 16, 17 und 18 werden noch die beiden am raschesten durchführbaren Methoden der Bestimmung der erhaltenen Calciumoxalatniederschläge miteinander verglichen. In beiden Fällen wurde die Fällung mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Oxalatreaktion ausgewaschen. Die Werte unter a) wurden erhalten aus der Wägung des abfiltrierten $C_2O_4Ca \cdot H_2O$ nach dem Trocknen im Vakuum über P_2O_5, diejenigen unter b) durch Auflösung des Niederschlages in verd. Schwefelsäure und Titration der Oxalsäure mit $^1/_{10}$-normalem Kaliumpermanganat.

	a)	b)
16.	0,1121 gr CaO	0,1123 gr CaO
17.	0,1129	0,1127
18.	0,1118	0,1115

Zusammenfassend ist über die Ergebnisse dieser Versuche zu sagen, daß die Art des Auswaschens auf die Resultate keinen großen Einfluß hat. Es genügt dreimalige Waschung mit heißem destilliertem oder (für gravimetrisch zu bestimmende Niederschläge) mit ammonoxalathaltigem Wasser. Durch Anwendung von Alkohol und Äther bewirkt man ein schnelleres Trocknen der Fällungen (48), die direkt als $C_2O_4Ca \cdot H_2O$ gewogen werden sollen. Ein zu intensives Auswaschen ist, trotz der geringen Löslichkeit des Calciumoxalates, in den verwendeten Lösungsmitteln zu vermeiden. Die Bestimmung des Calciums als CaO ergibt, verglichen mit den Resultaten der andern Verfahren, immer zu hohe Werte, auch sind das lange Glühen bei hoher Temperatur (50),

sowie der Umstand unangenehm, daß die das CaO enthaltenden Tiegel in einem Wägeglas zur Wägung gebracht werden müssen, was die Wägefehler naturgemäß erheblich vergrößert. Die nach den andern Methoden, einschließlich der titrimetrischen, gefundenen Zahlen, stimmen zum größten Teil recht gut überein. Wägung als $C_2O_4Ca \cdot H_2O$ ergibt eher etwas höhere, das Titrierverfahren niedrigere Werte, während die Bestimmung als $CaCO_3$ auch nach den vorhergehenden Versuchen als die genaueste anzusprechen ist (26).

Die weiterhin ausgeführten Calciumbestimmungen wurden nach der titrimetrischen Methode ausgeführt, da diese, auch bei sorgfältigster Arbeit, weitaus am wenigsten Zeit in Anspruch nimmt.

Bestimmung der Phosphorsäure.

Die Abscheidung der Phosphorsäure wurde in allen Fällen nach Woy (14) vorgenommen, d. h. als Ammoniumphosphormolybdat. Die „klassische" Bestimmungsart als Magnesiumpyrophosphat nimmt allerdings ziemlich viel Zeit in Anspruch. Um das Glühen des Magnesiumammoniumphosphats zur Überführung in das zu wägende Pyrophosphat zu vermeiden, wurde auch versucht, nach den neuerdings vorgeschlagenen Verfahren der direkten Wägung der Niederschläge zu arbeiten (24, 49), auch die titrimetrische Bestimmung des Ammonphosphormolybdats (51) wurde in einigen Versuchen ausprobiert. Die Magnesiumammoniumphosphatniederschläge werden dreimal je mit 20 ccm 2,5 % igem Ammoniak, oder mit 20 ccm 96 % igem Alkohol und Äther ebenfalls je dreimal ausgewaschen und dann entweder nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd direkt gewogen, nach dem Erhitzen im Trockenschrank (bei 90° bezw. 120°) als $MgNH_4PO_4$ bestimmt, oder endlich, um Vergleichswerte zu erhalten, geglüht und als Pyrophosphat gewogen. Es seien nun einige nach den verschiedenen Methoden erhaltene Analysenresultate einander gegenübergestellt.

a) Die Niederschläge werden mit 2,5 % igem Ammoniak gewaschen.

Gef.	nach dem Trocknen im Vakuum über P_2O_5 ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)	nach 1stündig. Erhitzen Trockenschrank a. 120° ($MgNH_4PO_4$)	nach ½stündig. Glühen im elektr. Ofen bei 800° ($Mg_2P_2O_7$)
1.	0,0855 gr P_2O_5	0,0819 gr P_2O_5	0,0848 gr P_2O_5
2.	0,0925	0,0865	0,0918
3.	0,0940	0,0901	0,0947
4.	0,0950	0,0904	0,0952

b) Die Niederschläge werden mit Alkohol und Äther gewaschen.

1.	0,0842 gr P_2O_5	0,0787 gr P_2O_5	0,0843 gr P_2O_5
2.	0,0920	0,0864	0,0914
3.	0,0933	0,0881	0,0935
4.	0,0949	0,0899	0,0950

c) Die Niederschläge werden mit 2,5 % igem Ammoniak, dann mit Alkohol und Äther gewaschen (mit Ausnahme der Analysen der vierten Reihe, die zur Kontrolle nur mit verdünntem Ammoniak gewaschen werden).

Gef.	nach dem Trocknen im Vakuum über P_2O_5	nach 1stünd. Erhitzen i. Trockenschrank bei 90°	nach ½ stündig. Glühen im elektr. Ofen bei 800°	Fällungen nur mit 2,5 %igem Ammoniak gewaschen, ½ Std. im elektr. Ofen bei 800° geglüht (Kontrollbestimmungen)
5.	0,0862 gr P_2O_5	0,0848 gr P_2O_5	0,0870 gr P_2O_5	0,0875 gr P_2O_5
6.	0,0918	0,0898	0,0929	0,0935
7:	0,0925	0,0906	0,0923	0,0930
8.	0,0923	0,0902	0,0917	0,0925

Daß im Falle der Trennung des Calciums von der Phosphorsäure nach der Molybdatmethode die zweite Molybdatfällung nicht unbedingt erforderlich ist, zeigt die folgende Reihe von Resultaten. Die Werte unter a) wurden normal durch zweimaliges Fällen, die Resultate unter b) nur durch einmalige Ausfällung, dafür dreimaliges Auswaschen des gelben Ammoniumphosphormolybdatniederschlages mit je 50 ccm heißer Waschflüssigkeit (salpetersaure Ammonnitratlösung) erhalten.

Gef.	a)	b)
9.	0,1016 gr P_2O_5	0,1015 gr P_2O_5
10.	0,1059	0,1054
11.	0,1016	0,1014
12.	0,1108	0,1110

Die maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des mit 1 % iger Kaliumnitratlösung säurefrei gewaschenen Ammoniumphosphormolybdatniederschlages mit Natronlauge (51, 52) kann so durchgeführt werden, daß man ohne Zusatz eines Indikators bis zur Wiederauflösung des gelben Niederschlages titriert, oder indem man einen Überschuß an eingestellter Lauge zusetzt und diesen mit Salpetersäure zurückmißt, wobei das Wiederauftreten des Ammonphosphormolybdatniederschlages als Endpunkt der Titration betrachtet wird, wenn man nicht vorzieht, unter Zugabe von Phenolphtalein bis zur Entfärbung der Lösung zu titrieren. Ein Vergleich dieser titrimetrischen Methode mit dem gravimetrischen Verfahren (Bestimmung als $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd oder Wägung als Pyrophosphat nach dem Glühen bei 800°) wurde in den folgenden Versuchen 13—25 angestellt.

Bestimmung der Phosphorsäure in Gegenwart von Calcium Ausfällung 2 mal als Ammoniumphosphormolybdat, dann

	Wiederauflösen und Fällen als Magnesiumammoniumphosphat		Bestimmung des Ammoniumphosphormolybdatniederschlages durch Auflösen in einem Überschuß von NaOH u. Rücktitration mit Salpetersäure
	Wägung nach dem Glühen als Magnesiumpyrophosphat	Wägung nach dem Trocknen des Niederschlages im Vakuum über P_2O_5	
13.	0,0854 gr P_2O_5	0,0859 gr P_2O_5	0,0884 gr P_2O_5
14.	0,0857	0,0858	0,0891
15.	0,0867	0,0869	0,0904
16.	0,0899	0,0900	0,0935
17.	0,1158	0,1159	0,1197
18.	0,0927	0,0929	0 0953
19.	0,0922	0,0924	0,0965
20.	0,0912	0,0915	0,0941
21.	0,0935	0,0941	0.0964
22.	0,0924	0,0925	0,0960
23.	0,0926	0,0928	0,0945
24.	0,0929	0,0931	0,0930
25.	0,0929	0,0930	0,0939

Zu diesen Versuchen 1—25 ist folgendes zu sagen. Werden die erhaltenen Niederschläge von $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ mit Alkohol und Äther gewaschen, so fallen die Resultate sowohl nach dem

Trocknen im Vakuum, als auch nach der Überführung in Pyrophosphat durch Glühen nicht ganz gleichmäßig, meist zu niedrig aus, was wohl von einer geringen Löslichkeit des Niederschlages in Alkohol und Äther herrührt. Werden die Fällungen jedoch nur mit 2,5 % igem Ammoniak gewaschen, so gibt die direkte Methode der Trocknung im Vakuum über Phosphorpentoxyd Werte, die mit denen der „klassischen" weitgehend übereinstimmen. Die Ergebnisse, die nach dem Trocknen der Niederschläge im Trockenschrank bei 90° bezw. 120° gefunden werden, sind größtenteils unbrauchbar. Die Entwässerung der Verbindung $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ gelingt auf diesem Wege nicht, ohne daß auch NH_3 abgegeben wird, sodaß zu tiefe Werte resultieren. Die titrimetrische Methode ergibt leicht zu hohe Zahlen, was darauf zurückzuführen sein wird, daß das Ammoniumphosphormolybdat nicht gut säurefrei zu waschen ist, was natürlich einen Fehler bei der Titration bedingt. Ein zu intensives Auswaschen ist jedoch auch nicht statthaft, da der gelbe Niederschlag in ca. 1 % iger Kaliumnitratlösung merklich löslich zu sein scheint. Schließlich wurde diese Methode auch deshalb verlassen, weil der Umschlag bei der Titration, sowohl bei Anwendung von Phenolphtalein, als auch ohne Indikator nicht besonders scharf ist und der Endpunkt jedenfalls nur nach ziemlicher Erfahrung richtig zu beurteilen ist. Die zweite Fällung mit Ammonmolybdat scheint, sofern neben Phosphorsäure nur Calcium zugegen ist, nicht unbedingt erforderlich zu sein, da sich das Calcium offenbar leicht aus dem Ammonphosphormolybdat herauswaschen läßt (vergl. Versuche 10—12).

Bei den folgenden Arbeiten wurde die Phosphorsäure nach der Pyrophosphatmethode gravimetrisch bestimmt. Die Überführung der Magnesiumammoniumphosphatniederschläge in Pyrophosphat wurde in einem großen elektrischen Ofen vorgenommen, in welchem 5—10 Tiegel auf einmal geglüht werden konnten, sodaß diese Operation nicht viel mehr Zeit in Anspruch nahm als die Trocknung der Niederschläge im Vakuum (53).

Über die Bildung und Zusammensetzung von Tricalciumphosphat.

Theoretisches.

Daß aus einer ein Calciumsalz und Alkali- oder Ammonphosphat enthaltenden Lösung auf Zusatz von Ammoniak ein Produkt von wechselnder Zusammensetzung ausgefällt wird, ist seit langem bekannt. Dieses meist als „Tricalciumphosphat" angesprochene Produkt entsteht gewöhnlich als äußerst feiner, amorpher Niederschlag. Zur Isolierung wird dieser abfiltriert, durch Waschen von Alkalisalz etc. befreit und schließlich getrocknet. Tricalciumphosphat $3\,CaO \cdot P_2O_5$ enthält theoretisch 45,79 % P_2O_5 und 54,21 % CaO. Es zeigt sich nun aber, daß fast alle als Tricalciumphosphat angenommenen Produkte in der Zusammensetzung mehr oder weniger stark variieren, meist enthalten sie mehr Calcium als reines Tricalciumphosphat aufweisen sollte. Oft bestehen die Präparate nicht zu 100 % aus P_2O_5 und CaO, sondern enthalten noch hygroskopisches oder „gebundenes" Wasser, ferner Alkali usw. Um diese Unregelmäßigkeiten zu erklären, sind schon die verschiedensten Hypothesen aufgestellt worden. Manche Autoren nehmen das Auftreten von Verbindungen Apatit-ähnlicher Natur, event. in Mischung mit Tricalciumphosphat (54, 55), andere wieder das Vorliegen von festen Lösungen an (56, 57, 58). Wahrscheinlich handelt es sich bei ausgefällltem Tricalciumphosphat ausschließlich um Mischungen verschiedener Verbindungen, die einzeln niemals deutlich hervortreten, im Gegensatz zum Schmelzdiagramm des Systems P_2O_5—CaO, wo die Verbindungen $3\,CaO \cdot P_2O_5$ und $4\,CaO \cdot P_2O_5$ einwandfrei nachgewiesen werden konnten (5). Entsprechend den Verschiedenheiten der untersuchten Präparate fallen auch die Löslichkeitsbestimmungen von Tricalciumphosphat sehr unterschiedlich aus. Dazu kommt, daß „Tricalciumphosphat" durch Wasser und wässerige Lösungen in chemischem Sinne verändert wird (6, 56). Dies scheint auch für Dicalciumphosphat zuzutreffen, das durch Behandeln mit Wasser in Tricalciumphosphat übergeführt werden kann (59). Allen Fällen gemeinsam ist die Erscheinung, daß verhältnismäßig mehr Phosphorsäure in Lösung geht als

Calcium, wodurch sich im Bodenkörper das Calcium anreichert (3). Hierzu sind schon verschiedentlich Formulierungen aufgestellt worden, ohne daß eine wirkliche Klärung der Vorgänge möglich war. Als gesichert kann wohl lediglich die Tatsache gelten, daß es zufolge dieser Einwirkung des Wassers auf die Calciumphosphate kaum möglich ist, auf „nassem" Wege wirkliches Tricalciumphosphat zu erhalten. — Es kann höchstens durch Variieren der Fällungsbedingungen ein Niederschlag erhalten werden, der die dem Tricalciumphosphat entsprechende Zusammensetzung hat, doch wird diese schon nach dem Auswaschen des Niederschlages aus den oben erwähnten Gründen eine andere sein. Da nun beim Trocknen bezw. Glühen des Präparates noch weitere Veränderungen zu erwarten sind, so müssen schließlich insgesamt folgende Punkte bei der Herstellung von „Tricalciumphosphat" in Betracht gezogen werden:

1. Fällungsbedingungen,
2. Auswaschen der Fällung,
3. Trocknung bezw. Glühen des Niederschlages.

1. Fällungsbedingungen.

Die verschiedenen Faktoren, die auf die Zusammensetzung der Fällung einwirken können, sind:

a) Relative Mengen von CaO und P_2O_5,
b) Reihenfolge der Zugabe (CaO zu P_2O_5 oder umgekehrt), sowie Dauer der Zugabe des Fällungsmittels,
c) Ammoniakkonzentration der Fällungsflüssigkeit,
d) Fällungstemperatur.

a) Da bei der Bildung des Tricalciumphosphatniederschlages nicht, wie bei anderen Fällungsreaktionen (z. B. $Ag' + Cl' \rightarrow AgCl$), ein Überschuß der einen Komponente einfach übrig bleibt, sondern offenbar über die Zusammensetzung $3\,CaO \cdot P_2O_5$ hinausgehende Mengen von CaO bezw. P_2O_5 in den Endprodukten vorgefunden werden, so ist es wahrscheinlich, daß die Zusammensetzung des „Tricalciumphosphates" durch wechselnde, zur Reaktion gelangende Mengen der Komponenten beeinflußt werden kann. Es sei hier dahingestellt, in welcher Form dieser Überschuß an CaO oder P_2O_5 in der Fällung, bezw. nachher im getrockneten Produkt

vorliegt. Da jedoch bei der Bildung des Niederschlages nicht von einer einfachen Mischung von CaO und P_2O_5 gesprochen werden kann, so ist ein berechenbarer Einfluß dieser relativen Überschüsse der Komponenten nicht zu erwarten, dazu vermengt sich dieser in seiner Auswirkung natürlich mit allen andern der oben angeführten Faktoren.

Auch die absolute Konzentration der zur Fällungsreaktion bestimmten Salzlösungen, d. h. das Volumen der Fällungsflüssigkeit in Bezug auf den entstandenen Niederschlag, spielt eine Rolle. Es gilt hier das im folgenden über das Auswaschen Gesagte. Wie der Niederschlag z. T. von wässerigen Flüssigkeiten aufgelöst und dabei verändert wird, so ist seine Zusammensetzung selbstverständlich auch vom Volumen der Fällungsflüssigkeit abhängig. Aus dem Bestreben, das gefällte Tricalciumphosphat möglichst wenig mit Flüssigkeiten zusammenzubringen, sowie aus praktischen Erwägungen heraus wurde das Fällungsvolumen klein, d. h. die Konzentration der zur Fällung bestimmten Salzlösungen verhältnismäßig groß gewählt.

b) Reihenfolge der Zugabe etc. Da immer diejenige Komponente, die im Momente der Fällung im Überschuß vorhanden ist, in stärkerem Maße adsorbiert wird, so ist es für die Zusammensetzung des entstehenden Produktes nicht gleichgültig, ob das Calciumsalz zur Phosphatlösung gegeben wird oder umgekehrt (6). Unter diesem Gesichtspunkte ist es fraglich, ob die Fällungsreaktion überhaupt homogen verläuft, d. h. ob nicht gegen Ende der Zugabe des Fällungsmittels ein anderes zusammengesetzes Produkt entsteht als am Anfang. Ob das Fällungsmittel schnell oder langsam zugegeben wird, spielt wahrscheinlich keine große Rolle, da die Reaktion entweder momentan verläuft oder, wenn dies nicht der Fall sein sollte, die Reaktionsgeschwindigkeit sowieso nicht bekannt ist. Um nun aber dem System jedenfalls Gelegenheit zu geben, möglichst in ein Gleichgewicht zu kommen, wurde nach vollendeter Zugabe des Fällungsmittels vor dem Auswaschen, bezw. Abfiltrieren noch einige Zeit weiter gerührt. Die Schwierigkeit dieses Problems ist bei Löslichkeitsbestimmungen von Tricalciumphosphat schon von verschiedener Seite erkannt worden (56). Es werden nirgends genaue Angaben darüber gemacht, wie lange

es dauert, bis das System $CaO—P_2O_5—H_2O$ als sich im Gleichgewicht befindend betrachtet werden kann. Es wird dies sehr wahrscheinlich auch davon abhängen, ob getrocknetes Tricalciumphosphat im Wasser „aufgelöst", bezw. aufgeschwemmt wird, oder ob man das eben frisch ausgefällte Produkt betrachtet. Es ist aber anzunehmen, daß im letzteren Falle eher schneller ein Gleichgewichtszustand erreicht wird.

c) Fällungstemperatur. Die Temperatur der reagierenden Lösungen ist z. T. durch die Ammoniakkonzentration bedingt, eine zu hohe Temperatur ist wegen der Abgabe von Ammoniak während der Fällung im offenen Gefäß nicht anwendbar. Ob die Temperatur die Zusammensetzung der Fällung beeinflußt, ist zu bezweifeln, jedenfalls wird die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Einstellung des Gleichgewichtes durch mäßige Erhöhung der Temperatur beschleunigt. Hier wurde in allen Fällen eine Temperatur von 50° gewählt, was auch an anderer Stelle empfohlen wird, nicht zuletzt auch deshalb, weil das Abfiltrieren und Absaugen der Flüssigkeit, was, um möglichst konstante Bedingungen einzuhalten, ebenfalls bei 50° vorgenommen wurde, bei dieser Temperatur wesentlich leichter und schneller vor sich geht, als die Filtration einer kalten Lösung mit einem in der Kälte erzeugten Niederschlag.

d) Ammoniakkonzentration. Das Minimum an Ammoniak, das bei der Ausfällung von Tricalciumphosphat, ausgehend von Lösungen von Calciumnitrat und Diammonphosphat, anzuwenden ist, berechnet sich aus der Gleichung:

$$3\,Ca(NO_3)_2 + 2\,(NH_4)_2HPO_4 + 2\,NH_3 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6\,NH_4NO_3\,.$$

Tatsächlich muß aber ein Überschuß an Ammoniak angewendet werden, da das Tricalciumphosphat sonst unvollständig gefällt, d. h. noch Mono -und Dicalciumphosphat gebildet wird. Der Ammoniakzusatz wurde gewöhnlich so bemessen, daß nach der Ausfällung die Flüssigkeit noch 2,5 % freies Ammoniak enthielt. Um die Ammoniakkonzentration während der Fällung möglichst konstant zu halten, wurde das Volumen des Fällungsmittels möglichst klein gewählt im Vergleich zu der zu fällenden Flüssigkeit, die den notwendigen Ammoniakzusatz enthielt. Dadurch wurde er-

reicht, daß die Änderung der Ammoniakkonzentration während der Fällung höchstens 0,3 % betrug. Es ist selbstverständlich, daß nur ganz kohlensäurefreies Ammoniak verwendet werden kann, da sonst auch Calciumkarbonat mitausgefälllt wird.

2. *Das Auswaschen der Tricalciumphosphatniederschläge.*

Je nach den bei der Ausfällung eingehaltenen Bedingungen wird nun ein Produkt mit einem bestimmten Zusammensetzung, im übrigen jedoch unbekannter Natur vorliegen. Ob es sich nun aber um Tricalciumphosphat, Hydroxylapatit etc. oder um ein Gemisch verschiedener Verbindungen handelt, in jedem Falle ist anzunehmen, daß das Reaktionsprodukt durch Behandeln mit wässerigen Lösungen verändert wird, indem ja der Bodenkörper mit der Flüssigkeit in ein Gleichgewicht zu kommen sucht, das nicht, wie bei andern Salzen, als Auflösungsvorgang im gewöhnlichen Sinne zu betrachten ist. Je größer das Flüssigkeitsvolumen ist, mit dem der Niederschlag behandelt wird, desto weitgehender wird seine Zusammensetzung verändert. Um nun ein Endprodukt von der Formel $3\,CaO \cdot P_2O_5$ zu bekommen, müßte gerade solange gewaschen werden, bis diese Zusammensetzung erreicht ist. Da, wie schon erwähnt, von der Waschflüssigkeit immer mehr P_2O_5 als CaO herausgelöst wird, so ist es denkbar, daß man, ausgehend von einer Fällung, die einen Überschuß von P_2O_5 enthält, durch genau „dosiertes“ Auswaschen ein Präparat erhält, in dem CaO und P_2O_5 im richtigen Verhältnis vorliegen. Abgesehen davon, daß die Tricalciumphosphatfällungen meist schon direkt mit einem Mehrgehalt von CaO erhalten werden, ist dieses Vorgehen praktisch kaum möglich, da es nicht angeht, die Fällung mehrmals ganz gleichmäßig mit Waschflüssigkeit zu behandeln. Zu diesem Zwecke müßte der klumpige, amorphe Niederschlag immer wieder ganz fein in der Waschflüssigkeit verteilt werden, was bis zur Einstellung des neuen Gleichgewichtes wohl sehr lange Zeit in Anspruch nehmen würde. Das Auswaschen auf der Nutsche würde niemals eine gleichmäßige Behandlung des Niederschlages gewährleisten und damit unregelmäßige und nicht reproduzierbare Resultate ergeben.

Aus der Erwägung heraus also, daß das Auswaschen auf die Zusammensetzung des Niederschlages einen wesentlichen Einfluß hat, daß aber anderseits der Vorgang des Auswaschens an sich in diesem Falle notwendig Ungenauigkeiten in sich schließt, sollte nun versucht werden, das Auswaschen der Niederschläge überhaupt zu vermeiden. Um dann aber die bei der Ausfällungsreaktion entstehenden Nebenprodukte entfernen zu können, wurden als Ausgangsmaterialien Calciumnitrat und Diammonphosphat gewählt. Als Nebenprodukt entsteht dann Ammonnitrat, das durch Erhitzen des Tricalciumphosphats auf mindestens 300° (der Sublimationspunkt von Ammonnitrat liegt etwa bei 200°) entfernt werden kann. Ein Einfluß der Zersetzungsprodukte des Ammonnitrates auf die Tricalciumphosphatproben, die vor dem Erhitzen auf 300° bei etwa 120° getrocknet wurden, ist nicht wahrscheinlich, wäre aber freilich nicht zu vermeiden. Ob die Ammonnitratreste, die nach dem Absaugen der Fällungsflüssigkeit im Niederschlage verbleiben, beim Erhitzen auf 300° quantitativ entfernt werden, ist nicht unbedingt gesagt, es wurden auch die Niederschläge in den meisten Fällen, aus im nächsten Abschnitt zu besprechenden Gründen, vor der Analyse auf noch höhere Temperatur erhitzt, bei welcher eine quantitative Entfernung des Ammonnitrates vorausgesetzt werden kann. Es kann nun allerdings auch bei diesem Vorgehen nicht direkt das bei der Fällung entstehende Produkt untersucht werden, doch ändert sich hier im Gegensatz zur Methode des Auswaschens das Verhältnis zwischen CaO und P_2O_5 nicht. Daß die dem Austreiben des Ammonsalzes parallel gehende Entwässerung des Niederschlages auch chemische Veränderungen verursacht, ist nicht ausgeschlossen, doch wird auf die beim Erhitzen der Fällung eintretenden Reaktionen besonders eingegangen werden. Die vom Niederschlag nach dem Absaugen noch zurückgehaltene Fällungsflüssigkeit kann außer dem gebildeten Ammonnitrat auch noch wechselnde Mengen von Calciumnitrat oder Ammonphosphat (in diesem Falle wohl Triammonphosphat) enthalten, je nachdem ein Überschuß der einen Komponente zur Anwendung kam. Diese Anteile sind aber jedenfalls klein, besonders bei den Versuchen, bei denen annähernd dem stöchiometrischen Verhältnis entsprechende Mengen von CaO und P_2O_5 angesetzt

wurden. Das Calciumnitrat wird beim Glühen eine entsprechende Menge CaO ergeben, während das überschüssige Ammonphosphat einen kleinen Zusatz von P_2O_5 oder HPO_3 im Endprodukt liefert, und das Ammoniak sich verflüchtigt. Jedenfalls sind die dadurch bedingten Abweichungen in der Zusammensetzung der Phosphatproben nicht sehr beträchtlich.

3. Das Trocknen bezw. Glühen der Tricalciumphosphatniederschläge.

Über das Erhitzen der Tricalciumphosphatniederschläge zum Zwecke der Entfernung des eingeschlossenen Ammonnitrates, sowie des nicht chemisch gebundenen Wassers ist schon im vorigen Abschnitt referiert worden. Hier soll nun hauptsächlich die Frage behandelt werden, inwiefern sich das eigentliche Fällungsprodukt beim Erhitzen verändert und in welcher Weise sich solche Veränderungen durch Gewichtsabnahme (Glühverluste) erkennen lassen. Durch die Anwesenheit des Ammonnitratrestes, sowie des bei der Trocknung bei 120° noch nicht völlig entfernten Wassers kann das Erhitzungsintervall bis etwa 300° nicht zur Interpretation der Gewichtsabnahme in Bezug auf das „Tricalciumphosphat" verwendet werden, womit nicht gesagt ist, daß Umsetzungen dieses Niederschlages beim Erhitzen bis auf diese Temperatur nicht eintreten. Ist jedoch durch längeres Erhitzen auf 300° (in den meisten Versuchen wurden die Proben erst nach dem Erhitzen auf 500° analysiert) Gewichtskonstanz eingetreten, d. h. sowohl Ammonsalz wie nicht chemisch gebundenes Wasser entfernt, so deuten weitere Gewichtsverluste beim Erhitzen auf höhere Temperatur auf Umsetzungen des Phosphatrückstandes hin. Als gewichtverändernde Reaktion kann hier wohl nur die Wasserabspaltung in Frage kommen, die sich aber in verschiedener Weise vollziehen kann. Je nach der Art der Ausfällung sind nach dem Erhitzen des Niederschlages auf 300° bezw. 500° folgende Fälle denkbar:

a) Es handelt sich um Tricalciumphosphat $3\,CaO \cdot P_2O_5$. Vorausgesetzt, daß die Probe keine Feuchtigkeit mehr enthält, so wird hier beim Weitererhitzen auf höhere Temperatur keine Gewichtsänderung eintreten.

b) Es liegt ein Tricalciumphosphathydrat vor, sodaß eine Gewichtsabnahme durch Entwässerung des Hydrates erfolgt, z. B.

$$3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot 2\,H_2O \rightarrow 3\,Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2O \qquad \text{Gewichtsabnahme: } 3{,}72\,\%$$

c) Man hat Hydroxylapatit vor sich, der nach folgender Reaktion unter Bildung von Oxyapatit Wasser abspalten kann:

$$3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2 \rightarrow 3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO + H_2O$$
Gewichtsabnahme: 1,79 %.

d) Die Fällung enthält CaO bezw. P_2O_5 adsorbiert. Hier sind verschiedene Reaktionen möglich, die zum Teil unter Gewichtsverlust verlaufen können. Es sei hier die von manchen Autoren angenommene Bildung von Tricalciumphosphat aus Hydroxylapatit und adsorbiertem P_2O_5 genannt, die ungefähr wie folgt formuliert werden kann:

$$3\,[3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2]\ \text{ad.}\ P_2O_5 \rightarrow 10\,Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2O$$
Gewichtsverlust: 1,71 %.

e) Die Fällung besteht aus einem Gemisch dieser Verbindungen mit oder ohne adsorbiertes CaO bezw. P_2O_5. Bei dieser, sehr wahrscheinlich in den meisten Fällen zutreffenden Annahme, kombinieren sich alle angeführten Möglichkeiten. Es müßten hier zuerst die Temperaturen genau bestimmt werden, bei welchen die einzelnen Umsetzungen stattfinden, sofern ein Auseinanderhalten derselben auf diesem Wege überhaupt möglich ist.

Aus diesem letzten Grunde beanspruchen die obigen Annahmen natürlich nur theoretisches Interesse. Auch die zu diesem Kapitel ausgeführten Versuche dienten lediglich zur allgemeinen Orientierung. Jedenfalls müßte bei eingehenderen Versuchen auch der Einfluß der Luftfeuchtigkeit beim Glühen in Berücksichtigung gezogen werden. Eine systematische Untersuchung dieser Vorgänge auf dem vorgezeichneten Wege würde weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgegangen sein.

Experimentelles.

A. Ausgangsmaterial. Aus den im theoretischen Teil angeführten Gründen wurden die Tricalciumphosphatfüllungen mit Lösungen von Calciumnitrat und Ammonphosphat ausgeführt. Die

Diammonphosphatlösung wurde direkt durch Auflösen von chemisch reinem, kristallisiertem Diammonphosphat hergestellt, während zur Bereitung der Calciumnitratlösung chemisch reines, alkalifreies Calciumkarbonat in einem geringen Überschuß reiner Salpetersäure gelöst und dann die Lösung mit Ammoniak neutralisiert wurde. Eine Analyse der verwendeten Substanzen ergab:

	gef.	ber.
für das Diammonphosphat	25,74 % NH_3	25,78 % NH_3
und	53,91 % P_2O_5	53,77 % P_2O_5
für das Calciumkarbonat	43,74 % CO_2	43,97 % CO_2
und	56,12 % CaO	56,03 % CaO

Der Einfachheit halber wurden die Konzentrationen der beiden Lösungen so eingestellt, daß beim Vermischen gleicher Volumteile gerade dem Tricalciumphosphat entsprechende Mengen von CaO und P_2O_5 vorlagen. Die Calciumnitratlösung war ca. 3-normal, enthielt also im Liter theoretisch $\frac{56,07}{2} \cdot 3 = 84,1$ gr CaO, die Phosphatlösung entsprechend $\frac{142,08}{2} = 71,0$ gr P_2O_5. Die Konzentration der tatsächlich verwendeten Lösungen ergab sich zu:

Calciumnitrat = 83,04 gr CaO im Liter
Diammonphosphat = 70,14 gr P_2O_5 „ „

B. Versuchsbeispiel (vergleiche Versuch Nr. 1 in der 1. Versuchsreihe). 10 ccm Diammonphosphatlösung werden im Fällungsbecherglas mit 11,0 ccm 25 % igem, kohlensäurefreiem Ammoniak und 70 ccm Wasser versetzt. Das Verdünnen mit Wasser hat den Zweck, das Ausfallen von Triammonphosphat zu verhindern und andererseits durch Vergrößerung des Volumens ein zu starkes Variieren der Ammoniakkonzentration während dem Zufügen des Fällungsmittels zu verhindern. Die Lösung hat also ein Gesamtvolumen von ca. 90 ccm und enthält 0,701 gr P_2O_5, sowie ca. 2,5 % Ammoniak. Nachdem man die Lösung auf 50° erwärmt hat, läßt man innert einiger Minuten aus einer Bürette 10 ccm Calciumnitratlösung, entsprechend 0,830 gr CaO, zutropfen. Dann wird 10 Minuten weiter gerührt. Diese Operation wurde in folgender einfacher Anordnung durchgeführt:

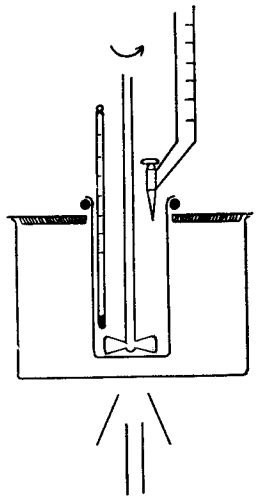

Fig. 2.

Der Niederschlag wird nun auf einer Nutsche abgesaugt, hierauf ins Fällungsbecherglas zurückgebracht und mit 100 ccm 2,5 %-igem Ammoniak vermischt. Dann rührt man während 20 Minuten gut durch. Diese Operation wird dreimal wiederholt, dann sammelt man den Niederschlag auf der Nutsche, saugt gut ab und trocknet im Trockenschrank während vier Stunden bei 120°. Zur Analyse wurden je ein Gramm der erhaltenen Tricalciumphosphatproben in 10 ccm 25 % iger Salpetersäure gelöst und in einem Meßkolben auf 250 ccm aufgefüllt. Je 50 ccm dieser Lösung, entsprechend 0,2 gr Tricalciumphosphat, wurden nun sowohl für die CaO- als auch für die P_2O_5-Bestimmungen verwendet, die nach den im analytischen Teil beschriebenen Methoden vorgenommen wurden. Die Analysenresultate sind im allgemeinen Durchschnittswerte aus je zwei unabhängigen Bestimmungen. Dieses Beispiel ist für alle folgenden Versuche maßgebend, auf Abweichungen wird bei den einzelnen Fällen besonders verwiesen werden.

C. 1. Versuchsreihe. Fällungstemperatur 50°, Ammoniakkonzentration 2,5 %, Fällungsmittel: Calciumnitratlösung,

Fällungsflüssigkeit: Ammonphosphatlösung.

Auswaschung: 3mal mit je 100 ccm 2,5%igem Ammoniak, Variieren der Menge des CaO in der angegebenen Weise, Analysen der Produkte nach dem Trocknen bei 120°, sowie nach dem Glühen bei 1000°.

Tabelle I.

No.	Angewendetes CaO	Angewendetes P_2O_5	Überschuß an CaO in %	Glühverlust b. Erhitzen auf 1000°	Analysenergebnisse getrocknetes Produkt		Analysenergebnisse geglühtes Produkt	
	gr	gr		%	%	%	%	%
1.	0,8304	0,7014	0	6,41	51,63	41,09	55,44	43,82
2.	0,8719	0,7014	5	6,72	53,48	40,00	56,59	43,44
3.	0,9965	0,7014	20	8,91	53,59	37,29	58,26	40,82

Besteht, was wohl angenommen werden kann, die ausgewaschene und getrocknete Fällung nur aus CaO, P_2O_5 und H_2O, so lassen sich an obige Resultate folgende Überlegungen anknüpfen:

Wie ersichtlich, ergänzen sich P_2O_5- und CaO-Gehalt bei den geglühten Produkten in Versuch 1 und 3 nicht ganz zu 100 %. Der Rest kann nach obiger Annahme nur aus Wasser bestehen, das selbst bei hoher Temperatur nicht entweicht, also jedenfalls chemisch gebunden ist. Das beim Glühen entweichende Wasser dagegen hängt entweder gar nicht oder dann in anderer, lockerer Weise mit dem System zusammen. Bezeichnet man letzteres als „flüchtiges" Wasser, im Gegensatz zum „gebundenen" Wasser, so ergibt sich:

Tabelle II.

	Geb. Wasser = 100-(CaO+P_2O_5)	Flücht. H_2O (Glühverlust)	Gesamt H_2O im getrockn. Produkt	Gehalt des getr. Produktes CaO	Gehalt des getr. Produktes P_2O_5	Summe v. CaO, P_2O_5 u. H_2O im getr. Produkt
	%	%	%	%	%	%
1.	0,74	6,41	7,15	51,63	41,09	99,87
2.	—	6,72	6,72	53,48	40,00	100,20
3.	0,92	8,91	9,83	53,59	37,29	100,71

Daß die Summe von CaO + P_2O_5 + H_2O nach dieser Rechnung in Versuch 2 und 3 100 % übersteigt, ist nur daraus zu erklären, daß die ausgewaschenen und getrockneten Präparate noch merkliche Mengen von Ammonsalz enthalten, die wohl den Glühverlust erhöhen, in den Analysenwerten jedoch natürlich nicht auf-

treten. Das Auswaschen der Fällung mit je 3 mal 100 ccm 2,5 %-igem Ammoniak genügt offenbar nicht, um alle Ammonsalze aus dem Tricalciumphosphatniederschlag zu entfernen. Das Zufügen eines Überschusses von 5 % CaO bei der Fällung bewirkt ein merkliches Ansteigen des CaO-Gehaltes des entstehenden Produktes, gleichzeitig sinkt der Gehalt an P_2O_5. Eine weitere Vergrößerung der Konzentration des Calciumsalzes in der Fällungsflüssigkeit scheint dagegen kein wesentliches Ansteigen des CaO-Gehaltes mehr zu bedingen, dagegen sinkt der Gehalt an P_2O_5 weiter, bei gleichzeitigem Steigen des Glühverlustes. Wegen der möglichen Mannigfaltigkeit der sich hier abspielenden Vorgänge wird auf den Versuch einer Formulierung verzichtet.

D. 2. Versuchsreihe. In den folgenden Versuchen sollte probiert werden, etwas über den Einfluß des Auswaschens der Niederschläge zu erfahren. Die Ausfällung erfolgte analog den Versuchen 1—3. Da sich dort gezeigt hatte, daß sich durch dreimaliges Auswaschen die Ammonsalze aus dem feinen, amorphen Tricalciumphosphatniederschlag kaum entfernen lassen, wurden Analysen erst nach dem Erhitzen der Präparate auf 500° ausgeführt. Zudem wurde bei einigen Proben auf das Auswaschen überhaupt verzichtet, um Vergleichswerte zu erhalten. Weitere Analysen erfolgten nach dem Erhitzen der Proben auf 750 und 1000°, sodaß im ganzen 15 verschiedene Präparate erhalten wurden. Über diese Serie orientiert folgendes Schema:

Fällung	nicht gewaschen	bei	500°	geglüht	Präparat	No. 1
		„	750°	„	„	„ 2
		„	1000°	„	„	„ 3
	3 mal mit je 100 ccm H_2O gewaschen	„	500°	„	„	„ 4
		„	750°	„	„	„ 5
		„	1000°	„	„	„ 6
	10 mal mit je 100 ccm H_2O gewaschen	„	500°	„	„	„ 7
		„	750°	„	„	„ 8
		„	1000°	„	„	„ 9
	3 mal mit je 100 ccm 2,5 %ig. NH_3 gew.	„	500°	„	„	„ 10
		„	750°	„	„	„ 11
		„	1000°	„	„	„ 12
	10 mal mit je 100 ccm 2,5 %ig. NH_3 gew.	„	500°	„	„	„ 13
		„	750°	„	„	„ 14
		„	1000°	„	„	„ 15

Über die Ergebnisse der Analysen dieser Tricalciumphosphatpräparate, sowie über die Glühverluste der einzelnen Proben orientiert Tabelle III. Die angegebenen Zahlen können ebenfalls nur qualitativ ausgewertet werden. Um quantitative Betrachtungen daran zu knüpfen, müßten die einzelnen Versuche mehrmals wiederholt werden.

Aus Tabelle III ist ganz allgemein folgendes zu ersehen:

Keines der hergestellten Präparate erreicht einen P_2O_5-Gehalt, der dem Tricalciumphosphat (mit 45,79 % P_2O_5) entspricht. Den höchsten und damit der Zusammensetzung des Tricalciumphosphates am nächsten kommenden Gehalt an P_2O_5 weisen diejenigen Proben auf, die einer Auswaschung nicht unterzogen wurden. Mit zunehmender Intensität des Auswaschens, sowohl mit verdünntem Ammoniak als mit reinem Wasser, sinkt der P_2O_5-Gehalt, wobei mit reinem Wasser im allgemeinen mehr P_2O_5 herausgelöst wird als mit verdünntem Ammoniak, eine Erscheinung, die von verschiedener Seite angeführt (56) und hier bestätigt werden konnte. Der CaO-Gehalt der Präparate nimmt im umgekehrten Verhältnis zu und überschreitet bei intensiver Waschung den dem Tricalciumphosphat entsprechenden Wert um ca. 1,5 %. Was die Veränderung der Präparate bei Erhöhung der Temperatur anbetrifft, so ist zu sagen, daß nach Entfernung von Feuchtigkeit und Ammonsalzen beim Erhitzen auf 500° weitere Gewichtsabnahme bei 750° und 1000° stattfindet, ein Hinweis darauf, daß auch chemisch gebundenes Wasser in den Niederschlägen vorliegt. Die Menge desselben scheint auch mit der Art des Auswaschens zusammenzuhängen. Beim Erhitzen auf 1000° kann das Wasser bis auf kleine Reste ausgetrieben werden. Daß diese Reste, die sich aus der Differenz 100 % — (CaO + P_2O_5) ermitteln, bei den relativ CaO-reichen Proben größer sind als bei den andern, könnte zur Annahme berechtigen, daß diese verhältnismäßig „alkalischen" Fertigpräparate Kohlensäure aufnehmen, die während des Glühens bei 1000° entweicht, mithin als Glühverlust in Erscheinung tritt und später beim Abkühlen, Aufbewahren und Abwägen vor der Analyse wieder aufgenommen wird und dadurch diese Differenz verursacht. Um diese Frage zu klären, wurden die Proben 3, 6, 9, 12 und 15 erneut eine Stunde auf 1000° erhitzt, dann über

Tabelle III. *Analysenergebnisse und Glühverluste der 2. Versuchsreih*

Glühtemperatur 500° (Gewichtskonstanz nach 3 Stunden)							Glüh (Gewicht		
	Gewichtsverlust bis 500°	Gewichtsverlust bis 1000°	CaO	P_2O_5	$CaO+P_2O_5$ +Glühverlust 750–1000°	Differenz zu 100%		Gewichtsverlust bis 750°	Gewichtsverlust 750–1000
	%	%	%	%	%	%		%	%
nicht ausgewaschene Produkte									
No. 1	11,92	1,73	54,27	43,38	99,38	0,62	*No. 2*	1,18	0,55
3mal mit Wasser ausgewaschene Produkte									
No. 4	2,77	1,83	54,16	43,17	99,16	0,84	*No. 5*	0,98	0,85
10mal mit Wasser ausgewaschene Produkte									
No. 7	4,77	1,99	54,05	43,00	99,04	0,96	*No. 8*	0,93	1,06
3mal mit verdünntem Ammoniak gewaschene Produkte									
No. 10	2,75	1,61	53,97	42,86	98,44	1,56	*No. 11*	0,43	1,18
10mal mit verdünntem Ammoniak gewaschene Produkte									
No. 13	2,90	2,00	53,66	42,32	97,98	2,02	*No. 14*	0,72	1,28

Zusammensetzung von: Tricalciumphosphat
Tricalciumphosphat-Hydrat
Oxyapatit
Hydroxylapatit
Tetracalciumphosphat

Natronkalk erkalten gelassen und sofort analysiert. Die nun erhaltenen Werte stimmten aber innerhalb der Fehlergrenzen mit den zuerst gefundenen Zahlen überein.

Über die bisherigen Versuche läßt sich kurz folgendes sagen:

Bei der Ausfällung von Tricalciumphosphat nach dem hier verwendeten Rezepte geht relativ zu viel CaO in den Niederschlag hinein. Die Fällungen enthalten außer Feuchtigkeit noch chemisch gebundenes Wasser, bei 1000° wird dieses bis auf kleine Reste entfernt. CaO- und P_2O_5-Gehalt nehmen demgemäß beim Glühen zu. Die bekannte Erscheinung, daß die Niederschläge beim Auswaschen CaO-reicher werden, wird auch hier beobachtet. Die Ein-

(verschiedenes Auswachsen, verschiedene Glühtemperatur).

temperatur 750°) konstanz nach 1 Stunde)					Glühtemperatur 1000° (Gewichtskonstanz nach 1 Stunde)			
CaO	P_2O_5	CaO + P_2O_5 + Glühverlust bis 1000°	Differenz zu 100%		CaO	P_2O_5	CaO + P_2O_5	Differenz
%	%	%	%		%	%	%	%
54,48	44,48	99,87	0,13	*No. 3*	54,76	45,01	99,77	0,23
54,90	43,71	99,46	0,54	*No. 6*	55,83	43,99	99,82	0,18
55,99	42,33	99,38	0,62	*No. 9*	56,24	43,65	99,89	0,11
54,66	43,04	98,88	1,12	*No. 12*	55,73	43,87	99,60	0,40
54,92	42,83	99,03	0,97	*No. 15*	55,86	43,71	99,57	0,43

	% CaO	% P_2O_5	% H_2O
$Ca_3(PO_4)_2$	54,21	45,79	—
$3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$	52,19	44,08	3,73
$3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$	56,81	43,19	—
$3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$	55,79	42,41	1,8
$Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$	61,22	38,78	—

wirkung von reinem Wasser in diesem Sinne ist stärker als die von verdünntem Ammoniak. Werden die Fällungen auf 750° oder höher erhitzt, so wird der Wassergehalt kleiner als er sich für Hydroxylapatit oder Tricalciumphosphathydrat berechnet. Diese Verbindungen können also nach dem Glühen höchstens als Beimischung vorhanden sein. Bei den durch längeres Auswaschen CaO-reicher gewordenen Proben ist auch die Menge des bei 1000° nicht flüchtigen Wassers größer. Die mit Waschflüssigkeit behandelten Niederschläge ergeben im allgemeinen größere Glühverluste, entsprechend einem höheren Wassergehalt. Ein der Zusammensetzung von Tricalciumphosphat am nächsten kommendes

Präparat wird erhalten, wenn man auf das Auswaschen der Fällung verzichtet und die Probe nach dem Abfiltrieren direkt trocknet und schließlich auf 1000° erhitzt.

E. 3. Versuchsreihe. Die folgenden Versuche sollten ein Bild davon ergeben, inwiefern sich die bei der Fällung anwesende Ammoniakmenge auf die Zusammensetzung der Tricalciumphosphatpräparate auswirkt. Beim ersten Präparat dieser Reihe wurde der Ammoniakzusatz so bemessen, daß die Fällungsflüssigkeit nach dem Ausfällen des Niederschlages kein freies NH_3 mehr enthielt,

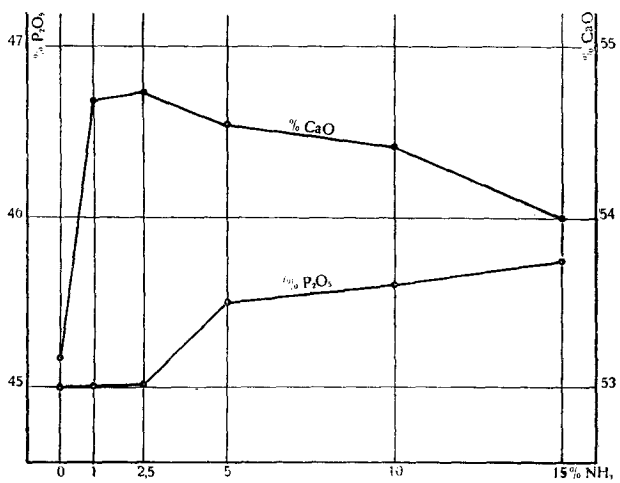

Fig. 3.

in den weiteren Versuchen wurde die zugefügte Ammoniakmenge vermehrt bis zu einem Gehalt von 15 % in der Fällungsflüssigkeit. Zur Fällung gelangen wieder dem Tricalciumphosphat entsprechende stöchiometrische Mengen von CaO und P_2O_5. Auch die andern Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei den vorhergehenden Arbeiten. Die Niederschläge wurden ohne Auswaschung wieder bei 120° getrocknet, hierauf eine Stunde im elektrischen Ofen auf 1000° erhitzt, im Vakuumexsikkator über P_2O_5 erkalten gelassen und dann analysiert. Über die Ergebnisse dieser Versuche orientiert Tabelle IV (siehe auch Fig. 3).

Tabelle IV.

Einfluß der Ammoniakkonzentration auf die Zusammensetzung von Tricalciumphosphat.

	NH_3-Konzentration der Fällungsflüssigkeit nach dem Zusatz der Calciumnitratlösung	Gehalt der Präparate an CaO	Gehalt der Präparate an P_2O_5	Summe $CaO + P_2O_5$
	%	%	%	%
1.	0	53,17	44,99	98,16
2.	1	54,68	45,01	99,69
3.	2,5	54,73	45,05	99 78
4.	5	54,54	45,51	100,05
5.	10	54,41	45,61	100,02
6.	15	54,00	45,75	99,75

Aus diesen Versuchen ist folgendes zu ersehen:

Wird bei der Fällung von Tricalciumphosphat nur die für die Reaktion genau nötige Menge Ammoniak zugesetzt, so resultiert ein Produkt, das sowohl zu wenig CaO als auch zu wenig P_2O_5 enthält, dagegen ist die bei 1000° nicht flüchtige Menge H_2O relativ groß. Wird die Ammoniakkonzentration vergrößert, so schnellt der CaO-Gehalt der Fällung rasch in die Höhe und erreicht bei etwa 2,5 % Ammoniak ein Maximum, um bei weiterem NH_3-Zusatz langsam wieder abzufallen. Der Gehalt an P_2O_5 dagegen bleibt bei den in Gegenwart von wenig Ammoniak vorgenommenen Fällungen ziemlich konstant bei ca. 45 %, steigt dann langsam an und hat bei einer Konzentration von 15 % NH_3 einen Wert, der dem P_2O_5-Gehalt von Tricalciumphosphat nahe kommt. Es scheint also, daß eine Möglichkeit, mehr P_2O_5 in die Niederschläge hineinzubringen, darin besteht, die Fällungen in stark ammoniakalischer Lösung zu erzeugen. Eine weitere Erhöhung der NH_3-Konzentration wurde aus verschiedenen Gründen nicht in Betracht gezogen. Erstens würde bei Beibehaltung einer Fällungstemperatur von 50° eine starke Verflüchtigung von NH_3 aus dem offenen Gefäß und damit eine merkliche Veränderung der Konzentration während der Ausfällung stattfinden, anderseits zeigt es sich, daß bei den hier gewählten Konzentrationen der Diammonphosphatlösung schon ein Zusatz von 15 % NH_3 ein geringes Ausfallen von Triammonphosphat mit sich bringt, doch dürfte dies, langsamen Zusatz der Calciumnitratlösung und gutes Rühren vorausgesetzt, für die Entstehung und Zusammensetzung der Tri-

calciumphosphatfällung kaum von großer Bedeutung sein. Schließlich kann aber auch aus den hier vorliegenden Ergebnissen geschlossen werden, daß weitere Ammoniakkonzentrationserhöhung kaum zu Tricalciumphosphat-ähnlicheren Präparaten führen dürfte. Der gewünschte P_2O_5-Gehalt wird zwar im letzten Versuch dieser Reihe (mit 15 % NH_3) mit großer Annäherung erreicht, jedoch enthält diese Probe schon etwas zu wenig Calcium, sodaß hier der umgekehrte Fall vorliegt, wie in den vorhergehenden Versuchsreihen, in denen die Präparate im allgemeinen immer einen zu hohen CaO-Gehalt aufweisen. Es lag daher kein Grund vor, bei der Herstellung der folgenden Tricalciumphosphatpräparate eine andere Ammoniakkonzentration zu wählen als bei den früheren Versuchen. In dieser Versuchsreihe wurde also nur konstatiert, daß der Ammoniakzusatz bei der Tricalciumphosphatfällung eine wesentliche Rolle spielt und die durch verschiedene Konzentration bedingten Änderungen in der Zusammensetzung der entstehenden Niederschläge in groben Zügen festgestellt.

F. 4. Versuchsreihe. Weitere Versuche sollten der Ermittlung des Einflusses dienen, den das Zufügen eines Überschusses von Calciumnitrat- bezw. Ammonphosphatlösung bei der Ausfällung von „Tricalciumphosphat"-Niederschlägen auf deren Zusammensetzung ausübt. Wie aus den früheren Versuchen hervorgeht, enthalten die hergestellten Proben meist zu wenig P_2O_5, trotzdem in allen Fällen absichtlich die Calciumnitratlösung zur Ammonphosphatlösung zugegeben wurde, sodaß im Momente der Bildung des Niederschlages letzteres im Überschuß vorhanden ist und die Adsorption von P_2O_5, vorausgesetzt, daß eine solche überhaupt stattfindet, begünstigt wird. Gegen Ende des Fällungsmittelzusatzes ist die Konzentration der Phosphatjonen natürlich stark vermindert, sodaß demgemäß auch eine geringere P_2O_5-Adsorption eintreten müßte. Durch Anwendung eines Überschusses von Diammonphosphat soll nun bewirkt werden, daß auch nach dem Zufügen des Calciumsalzes noch genügend adsorbierbares Phosphat vorhanden ist. Der Vollständigkeit halber wurden auch Niederschläge mit einem CaO-Überschuß gefällt und analysiert, obwohl in diesen Fällen noch CaO-reichere Produkte zu erwarten sind.

Die Fällungsbedingungen wurden analog gewählt wie bei den früheren Versuchen, d. h. eine Fällungstemperatur von 50°, eine Ammoniakkonzentration von 2,5 % in der Endflüssigkeit, tropfenweiser Zusatz der Calciumnitratlösung zur Phosphatlösung, vor dem Abfiltrieren des Niederschlages Weiterrühren während 10 Minuten. Entsprechend den gemachten Erfahrungen wurden die Fällungen nicht mit Waschflüssigkeit behandelt, sondern nach dem Absaugen wie üblich getrocknet, dann eine Stunde bei 1000° geglüht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle V.

Angewandter Überschuß an CaO bezw. P_2O_5 bei der Fällung		Zusammensetzung der nach dem Glühen bei 1000° erhalt. Präparate CaO	P_2O_5	$CaO + P_2O_5$	$100-(CaO+P_2O_5)$
	%	%	%	%	%
CaO-Überschuß	15	56,97	42,32	99,29	0,71
	10	56,86	42,75	99,61	0,39
	5	55,58	44,36	99,94	0,06
	2	54,79	45,02	99,81	0,19
	1	54,74	45,02	99,76	0,24
Stöchiometr. Mengen		54,82	45,05	99,87	0,13
P_2O_5-Überschuß	1	54,73	45,13	99,86	0,14
	2	54,66	45,25	99,91	0,09
	5	54,25	45,71	99,96	0,04
	10	53,96	44,96	98,92	1,08
	15	53,91	44,77	98,68	1,32

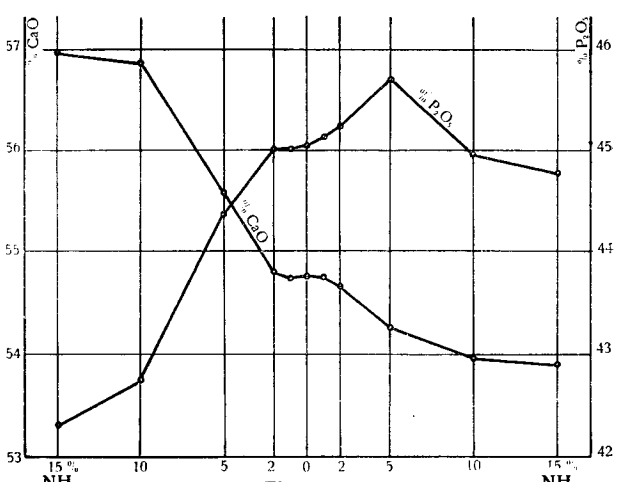

Fig. 4.

Auch die in Tabelle V zusammengefaßten Resultate dieser Untersuchung beanspruchen in Berücksichtigung der möglichen Fehlerquellen keine unbedingte Genauigkeit ihrem absoluten Werte nach, sondern sollen, wie die früheren, nur allgemeiner Orientierung dienen. In diesem Sinne können diese Ergebnisse ungefähr wie folgt interpretiert werden:

Werden CaO und P_2O_5 unter den angegebenen Bedingungen in dem Tricalciumphosphat entsprechenden Verhältnis zur Reaktion gebracht, so entsteht wieder ein Produkt, das ca. 0,8% CaO zu viel und etwa 0,7 % P_2O_5 zu wenig enthält. (Vergl. das unter denselben Bedingungen hergestellte Präparat No. 3 der zweiten Versuchsreihe.) Fügt man nun einen CaO-Überschuß hinzu, so steigt der CaO-Gehalt stark an bis zu einem Überschuß von ca. 10 %. Von diesem Punkte an scheint sich die Aufnahmefähigkeit des Niederschlages für CaO zu erschöpfen, der weitere Anstieg ist möglicherweise nur darauf zurückzuführen, daß sich bei dieser Konzentration der Fällungsflüssigkeit an Calciumnitrat die nach dem Absaugen im Niederschlag verbliebenen Reste bemerkbar machen. Ungefähr im gleichen Verhältnis wie der CaO-Gehalt der Präparate mit zunehmendem CaO-Überschuß bei der Fällung zunimmt, vermindert sich der P_2O_5-Gehalt. Nicht so einfach liegen die Verhältnisse auf der Seite der mit einem P_2O_5-Überschuß vorgenommenen Fällungen. Die Zusammensetzung der mit annähernd stöchiometrischen CaO- und P_2O_5-Mengen erzeugten Niederschlägen ist ziemlich gleichmäßig. Bei Anwendung eines merklichen P_2O_5-Überschusses steigt der Gehalt an P_2O_5 an und erreicht bei ca. 5 % ein Maximum, um dann wieder abzusinken. Der erreichte Höchstwert an P_2O_5 entspricht ziemlich genau der Verbindung $3\,CaO \cdot P_2O_5$, auch der bei diesem Präparat gefundene CaO-Gehalt kommt der Zusammensetzung des Tricalciumphosphates sehr nahe. Daß in diesem Falle aber tatsächlich Tricalciumphosphat ausfällt, kann nicht behauptet werden, es wird ja hier nicht der eigentliche Niederschlag analysiert, sondern das Produkt, das daraus durch nachfolgendes Trocknen und Glühen erhalten wird. Daß aber beim Erhitzen je nach dem gewisse Veränderungen stattfinden können, wurde früher schon erwähnt und nachgewiesen. Vom Niederschlag als solchem kann lediglich ausgesagt werden,

daß er bei Einhaltung der erwähnten Versuchsbedingungen auf ein Mol P_2O_5 ziemlich genau 3 Mole CaO enthält (wobei die Art und Weise der Bindung bezw. Adsorption der Komponenten dahingestellt bleibt) und daß er sich durch Glühen weitgehend von Wasser befreien läßt und damit ein Glühprodukt ergibt, das der Zusammensetzung nach als Tricalciumphosphat angesprochen werden kann. Was die Versuchsbedingungen anbetrifft, so ist aus ihnen keineswegs zu ersehen, warum gerade hier ein Niederschlag von der gewünschten Zusammensetzung entsteht. Die Vorgänge sind von zu vielen Faktoren beeinflußt, als daß eine andere als rein empirische Wertung dieser Ergebnisse am Platze ist. Auffällig ist nur die Tatsache, daß weiterer P_2O_5-Zusatz bei der Fällung in den hier ausgeführten Versuchen keinen höheren P_2O_5-Gehalt der Präparate mehr ergibt, daß also der dem Verhältnis $3\,CaO \cdot P_2O_5$ entsprechend zusammengesetzte Niederschlag an P_2O_5 „gesättigt" erscheint. Daß der P_2O_5-Gehalt der Präparate bei zunehmendem Überschuß an P_2O_5 bei der Fällung schließlich ein Maximum erreicht, ist verständlich, nicht aber ohne weiteres die Erscheinung, daß dieser Gehalt nach Erreichung eines Höchstwertes wieder kleiner wird. Es ist wohl kaum anzunehmen, daß der durch den Überschuß an Diammonphosphat vermehrte Verbrauch an Ammoniak durch die Reaktion:

$$(NH_4)_2HPO_4 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_3PO_4$$

und die damit verbundene Abnahme der Ammoniakkonzentration dafür verantwortlich ist. Wahrscheinlicher ist die Annahme, daß die den Überschuß an löslichem Phosphat enthaltende Flüssigkeit ein größeres Lösungsvermögen für den Niederschlag besitzt. Es würde also bei Anwendung eines kleinen Überschusses an P_2O_5 ein Tricalciumphosphat-ähnlicher Körper gefällt, wird die Fällung dagegen in einer Lösung vorgenommen, die relativ viel Triammonphosphat enthält, so wirkt diese im Sinne einer Herauswaschung von P_2O_5. Dabei entstehen wieder CaO-reichere Niederschläge, die auch hier, wie bei früheren Versuchen, beim Glühen mehr Wasser zurückhalten, sodaß die Summe der bei der Analyse vorgefundenen Bestandteile wieder merklich unter 100 % sinkt. Die hier vorliegenden Verhältnisse wurden nicht weiter untersucht, sodaß diesen Bemerkungen keine weitere Bedeutung zukommt.

G. 5. Versuchsreihe. In den vorstehend beschriebenen Versuchen wurde durch Fällung von „Tricalciumphosphat“ mit einem Überschuß von 5 % P_2O_5 nach dem Erhitzen des Niederschlages auf 1000° ein Glühprodukt erhalten, dessen Zusammensetzung der Verbindung $3\,CaO \cdot P_2O_5$ nahe kommt. Es ist schon darauf hingewiesen worden, daß daraus in Bezug auf den Niederschlag als solchen höchstens ausgesagt werden kann, daß er CaO und P_2O_5 im richtigen Verhältnis enthält, daß es sich aber deshalb nicht um wirkliches Tricalciumphosphat zu handeln braucht. Die Fällung enthält jedenfalls auch noch wechselnde Mengen Wasser, und was die Art der Bindung zwischen CaO und P_2O_5 anbetrifft, so kann anstatt eigentliches Tricalciumphosphat ebenso gut ein basisches, d. h. CaO-reicheres Produkt, z. B. Hydroxylapatit, vorliegen, dessen relativer Mehrgehalt an CaO durch adsorbiertes, zunächst nicht chemisch gebundenes P_2O_5 kompensiert wird. Beim Glühen dieses Produktes wird nun das P_2O_5 gebunden, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser, und, da die Menge des adsorbierten P_2O_5 zufällig in dem vorliegenden Niederschlag der „überschüssigen“ CaO-Menge entspricht, so muß daraus ein dem Tricalciumphosphat der Zusammensetzung nach entsprechendes Präparat entstehen. Es wäre nun aber auch denkbar, daß eine Adsorption von P_2O_5 nicht stattfindet, daß vielmehr die Erhöhung des P_2O_5-Gehaltes der Fällungen durch Zufügung eines Überschusses an Diammonphosphat auf einer Massenwirkung beruht, und das Gleichgewicht, welches sich ganz schematisch so formulieren läßt:

$$(CaO)_x \cdot (P_2O_5)_y \cdot (H_2O)_z + P_2O_5 \rightleftarrows (CaO)_x \cdot (P_2O_5)_{y+1} \cdot (H_2O)_z$$

von links nach rechts verschoben wird. In diesem Falle müßte es aber, genügend lange Reaktionszeit, d. h. Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtes vorausgesetzt, vollkommen gleichgültig sein, ob die Calciumsalzlösung zur Phosphatlösung zugefügt wird oder umgekehrt. Kommt es nämlich nicht darauf an, welche Komponente im Momente der Fällung im Überschuß vorhanden ist, so muß ja das Gleichgewicht sich von beiden Seiten her einstellen und mithin in beiden Fällen dasselbe Reaktionsprodukt ergeben, das nicht nur analoge Zusammensetzung nach dem Glühen, sondern auch

identische Glühverluste aufweisen müßte. Im folgenden wurde versucht, in groben Zügen einen Einblick in die hier vorliegenden Verhältnisse zu tun.

Einerseits wurde die Fällung von Tricalciumphosphat mit einem P_2O_5-Überschuß von 5 % in derselben Weise wie in der vorhergehenden Versuchsserie wiederholt (Probe A), in einem zweiten Versuch mit sonst gleichen Bedingungen dagegen die Calciumnitratlösung mit dem nötigen Ammoniak zusammen ins Fällungsbecherglas gebracht und die Diammonphosphatlösung tropfenweise zugesetzt (Probe B). Nach der Ausfällung wurde bei beiden Versuchen ½ Stunde bei 50° weitergerührt; dann wurden die Niederschläge abgesaugt. Nun wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 300° getrocknet und darauf die Gewichtsverluste beim Erhitzen im elektrischen Ofen von 100° zu 100° bestimmt. Die Proben wurden jeweils nach dem Abkühlen über P_2O_5 im Exsikkator gewogen. Es zeigte sich, daß die Niederschläge bei relativ niedriger Temperatur nur sehr langsam gewichtskonstant werden, von etwa 700° an stellt sich dann Gewichtskonstanz schon nach wenigen Minuten ein. Die weniger hoch erhitzten Proben sind ziemlich hygroskopisch, nach dem Erhitzen auf 900° ist diese Eigenschaft beinahe, nach dem Glühen bei 1000° vollständig verschwunden.

Ergebnisse der Analysen etc.

Tabelle VI.

Reihenfolge der Zugabe	CaO	P_2O_5	$CaO+P_2O_5$	Wassergehalt nach dem Glühen bei 1000° $100-(CaO+P_2O_5)$
	%	%	%	%
A. CaO zu P_2O_5	54,17	45,69	99,86	0,14
B. P_2O_5 zu CaO	54,35	45,17	99,52	0,48
Trikalziumphosphat	54,21	45,79		

In Versuch A wird wieder ein Präparat erhalten, das dem Tricalciumphosphat in seiner Zusammensetzung nahe kommt, während bei umgekehrter Reihenfolge der Zugabe der Fällungsreagentien ein deutlicher Unterschied zu Tage tritt. Das Produkt B enthält weniger P_2O_5, dafür ist sein CaO-Gehalt ein wenig erhöht. Die Summe $CaO + P_2O_5$ sinkt merklich unter 100 %, d. h.

der Niederschlag enthält ca. 0,5 % bei 1000° nicht flüchtiges Wasser. Zunächst läßt sich also ganz allgemein feststellen, daß bei der Fällung von Tricalciumphosphat Adsorptionserscheinungen eine Rolle spielen.

Die hier in Frage kommenden Vorgänge könnten ungefähr so aufgefaßt werden: Die primär ausfallenden Niederschläge enthalten durchwegs etwas mehr CaO als Tricalciumphosphat. Wird die Fällung jedoch so vorgenommen, daß im Momente der Bildung des Niederschlages, sowie nach Beendigung der Reaktion noch überschüssige Mengen von Phosphat vorhanden sind, so adsorbiert, je nach der Konzentration der Phosphatjonen in der Lösung, der Niederschlag noch wechselnde Quantitäten P_2O_5. In dem hier vorliegenden speziellen Falle (Probe A) genügt die adsorbierte P_2O_5-Menge gerade zur „Neutralisation" des überschüssigen CaO, sodaß beim Erhitzen ein Tricalciumphosphat-ähnlicher Körper entsteht. Das Wasser, das bei diesen Umsetzungen zweifellos auch eine Rolle spielt, liegt in einem frisch gefällten Niederschlag in drei verschiedenen Formen vor: Erstens als gewöhnliche Feuchtigkeit, die beim Erhitzen auf 300° mit den Ammonsalzen zusammen ausgetrieben wird, zweitens als eine Art Hydratwasser in Verbindungen, die ganz allgemein mit $(CaO)_x\ (P_2O_5)_y\ (H_2O)_z$ bezeichnet sein sollen. Dieses Wasser kann durch gewöhnliche Trocknung nicht entfernt werden, es wird jedoch beim Erhitzen auf höhere Temperatur nach und nach abgegeben. Drittens enthält das Fällungsprodukt noch Wasser, das wahrscheinlich in der Form von $Ca(OH)_2$-Beimengungen vorliegt, wobei der Hydroxylapatit als Spezialfall dieser Art zu betrachten ist. Ist nun in der Fällung gleichzeitig noch adsorbiertes P_2O_5 vorhanden (Probe A), so wird dieses Wasser beim Erhitzen auch ausgetrieben, was, wie schon im theoretischen Teil erwähnt, im Fall des Hydroxylapatits wie folgt formuliert werden kann (6):

$$(3\,CaO \cdot P_2O_5)_3 \cdot Ca(OH)_2 \text{ ad. } P_2O_5 \rightarrow 10\,Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$$

Liegt nach dem Austreiben von Feuchtigkeit und Hydratwasser wiederum ein Produkt vor, das eine gewisse Menge $Ca(OH)_2$ enthält, hat aber wie in der Probe B keine oder nur geringe Absorption von P_2O_5 stattfinden können, da bei der Fällung das CaO immer

im Überschuß blieb, so kann die obige Reaktion nicht vor sich gehen, der Niederschlag enthält also nach dem Glühen noch $Ca(OH)_2$, d. h. eine zusätzliche Menge CaO und Wasser. Läge Bildung von Oxyapatit vor, so müßte das Wasser vollständig verschwinden und damit die Summe der bei der Analyse gefundenen Werte für CaO und P_2O_5 innerhalb der Fehlergrenzen 100 % betragen.

Um eventuell etwas Genaueres über den Verlauf der Reaktionen, die der Wasserabgabe der Niederschläge bei höherer Temperatur zu Grunde liegen, zu erfahren, sei das Verhalten der beiden Proben A und B einander gegenübergestellt. Es ergeben sich die folgenden Kurven:

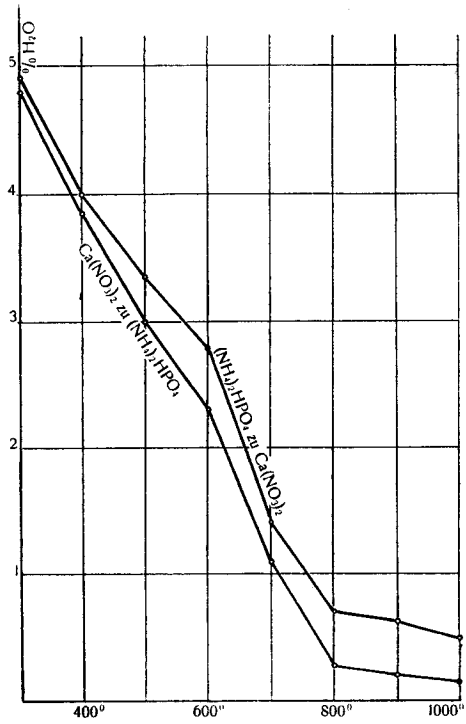

Fig. 5.

Beide Niederschläge enthalten nach dem Trocknen bei 300° noch ca. 4,8 % Wasser, das beim fortschreitenden Erhitzen bis auf

800° ziemlich stetig abgegeben wird. Bei dieser Temperatur ist die Entwässerung in beiden Fällen fast beendet, weiteres Steigern der Glühtemperatur bewirkt nur noch kleine Gewichtsverluste. Das Erhitzen über 1000° wurde aus diesem Grunde nicht in Betracht gezogen. Aus der relativen Stetigkeit der Kurven ist zu ersehen, daß die oben besprochenen Wasserabspaltungsreaktionen nicht bei bestimmten Temperaturen sprungweise erfolgen. Es scheint vielmehr, daß eine Überlagerung der einzelnen Vorgänge stattfindet, was z. T. verständlich ist, wenn man bedenkt, daß wohl in allen Fällen Gemische verschiedener Verbindungen vorliegen. Es kann daher in Bezug auf den Verlauf der Wasserabspaltungen aus diesen Kurven nichts weiteres ersehen werden, als daß das Produkt A etwas leichter Wasser abgibt, bis auf einen verhältnismäßig kleinen Rest, während die Probe B das Wasser hartnäckiger zurückhält und selbst bei 800—1000° noch einen merklichen H_2O-Gehalt aufweist.

H. 6. Ein Versuch, Tricalciumphosphat auf trockenem Wege herzustellen, wurde auf Grund folgender Reaktion vorgenommen:

$$3\,CaCO_3 + 2\,(NH_4)_2\,HPO_4 \rightarrow 3\,Ca_3(PO_4)_2 + 3\,CO_2 + 4\,NH_3 + 3\,H_2O$$

Äquivalente Mengen der getrockneten, reinen Salze (Analysen s. am Anfang des exp. Teils) wurden zusammen im Achatmörser möglichst fein pulverisiert, dann die Mischung in einem Platintiegel im elektrischen Ofen innert 2 Stunden auf 450° erhitzt, hierauf 2 Stunden bei 450° belassen. Da sich die Masse infolge des Entweichens der verschiedenen Gase stark aufbläht, wurde sie erkalten gelassen und vor dem Glühen nochmals pulverisiert. Nun erfolgte ½ stündiges Glühen bei 1000°. Nach dem Erkalten im Exsikkator lag ein Produkt vor, das in Wasser aufgeschwemmt eine auf Lakmus stark alkalisch reagierende Lösung ergab. Verdünnte Säure entwickelte Spuren von CO_2, Ammoniak konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. Die Analyse des Präparates ergab:

	55,65 % CaO	44,13 % P_2O_5
für Tricalciumphosphat	54,21	45,79

Es wird also auch hier ein Produkt erhalten, das zuviel CaO enthält, offenbar infolge einer geringen Verflüchtigung von Diammon-

phosphat beim Erhitzen und zwar vor der vollständigen Umsetzung mit dem Calciumkarbonat.

Mit diesem letzten kleinen Versuche wurde die Untersuchung über die Bildung und Zusammensetzung von Tricalciumphosphatfällungen abgeschlossen. Wie aus dem Gang der Arbeiten ersichtlich ist, konnte dabei nicht in einer theoretisch näher begründeten Art und Weise verfahren werden, da die untersuchten Vorgänge zu unübersichtlich und kompliziert sind, als daß zunächst eine andere als rein empirische Bearbeitung in Frage käme. Es konnte schließlich gezeigt werden, daß durch Wahl geeigneter Bedingungen auf „nassem" Wege ein Tricalciumphosphat-ähnlicher Körper erhalten werden kann.

Insgesamt ergeben sich aus diesen Untersuchungen folgende Punkte, die zum größten Teil mit den Ergebnissen, die von anderer Seite publiziert worden sind, übereinstimmen:

1. Bei den „Tricalciumphosphat"-Fällungen handelt es sich um Gemische verschiedener Verbindungen von CaO, P_2O_5 und H_2O.

2. Die Zusammensetzung dieser Gemische kann durch Variieren der Fällungsbedingungen, sowie durch das Auswaschen beeinflußt werden. Anwendung eines Überschusses an Phosphat, sowie Erhöhung der Ammoniakkonzentration der Fällungsflüssigkeit bewirkt in beschränktem Umfange ein Ansteigen des P_2O_5-Gehaltes, das Auswaschen eine Vergrößerung des CaO-Gehaltes der Niederschläge.

3. Bei der Ausfällung spielen Adsorptionserscheinungen eine wesentliche Rolle. Diejenige Komponente, die im Momente der Bildung des Niederschlages im Überschuß vorhanden ist, wird in erhöhtem Maße adsorbiert, doch geht die Adsorption, wie zu erwarten war, nicht über einen Höchstwert hinaus.

4. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur verändert sich der getrocknete Niederschlag, dabei wird Wasser abgespalten. Die Wasserabgabe findet nicht bei einer bestimmten Temperatur statt und kann daher nicht auf einen einheitlichen Vorgang zurückgeführt werden.

5. Die nach dem Glühen bei 800—1000° in den Präparaten verbleibende Wassermenge ist abhängig vom Verhältnis $CaO : P_2O_5$ und ist umso größer, je mehr CaO der Niederschlag enthält. Den kleinsten Wassergehalt weisen diejenigen Glühprodukte auf, deren CaO- und P_2O_5-Gehalt sich dem Verhältnis 3:1 nähern. In diesem Falle erhält man Produkte, die der Zusammensetzung nach praktisch dem Tricalciumphosphat entsprechen.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Tricalciumphosphat.

Die sehr mannigfaltigen und zahlreichen Verfahren, die zur Herstellung von Düngemitteln aus Rohphosphaten vorgeschlagen wurden, sind in der im hiesigen Laboratorium von *A. Likiernik* ausgeführten Arbeit über den sauren Phosphataufschluß, insbesondere mit Salpetersäure (2), kurz zusammenfassend beschrieben worden. Außerdem wird eine Patentliteraturübersicht gegeben, sowie die Theorie der verschiedenen Aufschlußverfahren erörtert. Auf eine Wiederholung dieser theoretischen Betrachtungen kann hier also verzichtet werden, umso mehr als neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Rohphosphate und deren Aufschluß diesen Problemen um Vieles näher gekommen sind, sodaß eine umfassende Klärung der Vorgänge in nächster Zeit durchaus im Bereiche der Möglichkeit liegt.

Der salpetersaure Aufschluß beansprucht hauptsächlich aus zwei Gründen Interesse. Einmal ist die Salpetersäure in den letzten Jahren durch die Einführung der neuen synthetischen Verfahren bedeutend leichter zugänglich und damit billiger geworden, anderseits hat sie andern Aufschlußmitteln gegenüber den Vorteil, selber ein für die Düngung wichtiges Element, den Stickstoff, zu enthalten. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kalkphosphate entsteht Calciumnitrat, das nach der Isolierung für sich oder in Mischung mit dem Phosphataufschlußprodukt ein wertvolles Düngemittel darstellt. Allerdings setzen sich der technischen Durchführung des salpetersauren Phosphataufschlusses mannigfache Schwierigkeiten entgegen, auf die in der oben erwähnten

Arbeit ausführlich verwiesen wird. *A. Likiernik* stellte fest, daß bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Rohphosphate hauptsächlich Monocalciumphosphat und freie Phosphorsäure gebildet werden, während Dicalciumphosphat nur in geringem Maße, wahrscheinlich als Produkt sekundärer Umsetzungen, auftritt. Würde sich der Aufschluß so durchführen lassen, daß als Hauptprodukt Dicalciumphosphat entsteht, dem die gleiche Düngewirkung wie dem wasserlöslichen P_2O_5 zugeschrieben werden kann, so könnte mit einer relativ kleinen Menge Salpetersäure eine gute Ausnützung des in den Rohphosphaten enthaltenen P_2O_5 erzielt werden. Tatsächlich aber findet bei Anwendung von wenig Säure nur ein sehr unvollständiger Aufschluß statt; soll eine gute Ausbeute an für die Düngung wirksamem P_2O_5 erreicht werden, so kann das nur mit einem verhältnismäßig großen Salpetersäureüberschuß geschehen. Dazu kommt, daß die Stickstoffverluste mit wachsender, zum Aufschluß verwendeten Säuremenge steigen. Die organischen Beimengungen der Rohphosphate sollen keine großen Stickstoffverluste bedingen, diese hängen vielmehr mit der eigentlichen Aufschlußreaktion zusammen.

Wenn in der hier vorliegenden Arbeit Aufschlußversuche mit reinem Tricalciumphosphat durchgeführt wurden, so geschah dies nicht in der Ansicht, aus diesen Versuchen auf den Aufschlußmechanismus bei Rohphosphaten schließen zu können. Es scheint ja nach den neueren Forschungen festzustehen (1), daß es sich, entgegen älteren Anschauungen, bei den natürlichen Kalkphosphaten um Verbindungen mit Apatitstruktur handelt, die sich beim Aufschluß sehr wahrscheinlich anders verhalten als Tricalciumphosphat. Zwischen dem Aufschluß der Phosphate in Rohprodukten und demjenigen reiner Tricalciumphosphatpräparate sind also zum vorneherein Unterschiede zu erwarten, auch dann, wenn von den organischen und andern Beimengungen der Rohphosphate abgesehen wird.

Die Durchführung der Aufschlüsse, sowie die Untersuchung der entstandenen Produkte gestaltete sich äußerst einfach. In ca. 20 ccm fassenden, mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Erlenmeyerkolben wurde die Salpetersäure abgewogen in der bei den einzelnen Versuchen jeweils angegebenen Menge. Nun wurde Tri-

calciumphosphat zugefügt (meist ca. 3 gr), gut umgerührt und durch Zurückwägen der beim Mischen entstandene Gewichtsverlust bestimmt. Die Kolben wurden offen an der Luft stehen gelassen, der Inhalt von Zeit zu Zeit umgerührt und in gewissen Zeitabständen die Gewichtsänderungen bestimmt. Das Umrühren geschah mit einem kurzen Glasstabe, der im verschlossenen Kolben stehend, jeweils mitgewogen wurde. Am Aufschlußgemisch sind folgende Komponenten zu erwarten:

$Ca_3(PO_4)_2$	unaufgeschlossenes Tricalciumphosphat
$CaHPO_4$	Dicalciumphosphat
$Ca(H_2PO_4)_2$	Monocalciumphosphat
H_3PO_4	freie Phosphorsäure
$Ca(NO_3)_2$	Calciumnitrat
HNO_3	freie Salpetersäure (eventuell)
H_2O	Wasser, wohl zum größten Teil als Kristallwasser im Calciumnitrat.

Zur Untersuchung der vorliegenden Reaktionsprodukte ist es nun freilich notwendig, die Gemische mit Wasser, bezw. wässerigen Lösungen zu behandeln, wodurch die Gleichgewichte zwischen den oben angeführten Komponenten verschoben werden, sodaß die Resultate der Analysen nicht der tatsächlichen Zusammensetzung des Aufschlußgemisches entsprechen.

Durch Ausschütteln mit Wasser, dann mit Petermann'scher Zitratlösung wurde das Aufschlußprodukt in einen wasserlöslichen, einen zitratlöslichen und einen nur in Säure löslichen Teil zerlegt, d. h. also nach den bei Superphosphaten gebräuchlichen Methoden untersucht (60). Im Wasserauszug findet sich der nach der Aufschlußreaktion noch vorhandene Stickstoff in Form von Calciumnitrat bezw. freier HNO_3 vor und kann leicht nach der Devarda'schen Methode durch Überführung in NH_3 titrimetrisch bestimmt werden. Was die Bestimmung der Kalk-Phosphorsäureverbindungen anbetrifft, so ist ihre Durchführung in *einer* Probe nach verschiedenen Angaben durchaus möglich, gibt aber in jedem Falle kein richtiges Bild über die Mengenverhältnisse der oben angeführten Aufschlußeinzelprodukte. Das unaufgeschlossene Tricalciumphosphat wird jedenfalls von Petermann'scher Zitratlösung in nicht unerheblichem Maße gelöst, auch das Dicalciumphosphat

ist, besonders in Gegenwart von größeren Mengen Calciumnitrat, nicht als vollkommen wasserunlöslich zu bezeichnen. Mit Rücksicht auf die bei Behandlung mit Wasser und Ammonzitrat möglicherweise eintretenden Umsetzungen, sowie auf die Tatsache, daß die Gemische durch Behandlung mit diesen Lösungsmitteln nicht in formelmäßig definierbare Komponenten zerlegt werden können, muß bei der theoretischen Auswertung der Ergebnisse in Bezug auf die Aufschlußreaktionen sehr vorsichtig verfahren werden. Es erhebt sich hier überhaupt die Frage, ob die aus reinem Tricalciumphosphat durch Behandeln mit Säure hergestellten Aufschlußgemische nach den bei Untersuchung der Superphosphate gebräuchlichen Verfahren sinngemäß analysiert werden können, da, wie schon erwähnt, nach neueren Forschungsergebnissen apatitähnliche Körper und nicht Tricalciumphosphat den Hauptbestandteil der zur Superphosphatherstellung verwendeten Rohmaterialien bilden.

Ausführung der Versuche. Als Ausgangsmaterial diente ein nach dem im vorigen Kapitel beschriebenen Verfahren hergestelltes Tricalciumphosphatpräparat. Die Analyse des Produktes ergab:

	% CaO	% P_2O_5
Präparat	54,14	45,78
für $3CaO \cdot P_2O_5$ berechnet	54,21	45,79

Die Untersuchung der zum Aufschluß verwendeten Salpetersäure vom spez. Gew. 1,38 ergab:

	% HNO_3
durch Titration mit Alkali	61,30
die N-Bestimmung nach Devarda	61,27

Immer ca. 3 gr Tricalciumphosphat wurden mit wechselnden Mengen Salpetersäure vermischt und zwar so, daß auf 2 Mol $Ca_3(PO_4)_2$ 1, 2, 3 usw. bis 9 Mole HNO_3 zur Einwirkung kamen. Nach 24 Stunden wurde die Masse mit 150 ccm Wasser in einen 250 ccm fassenden Meßkolben gespült und ½ Stunde geschüttelt, dann zur Marke aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat gelangten je nach dem 5—50 ccm zur Analyse, d. h. zur Bestimmung von CaO und P_2O_5 nach den im analytischen Teil ausgewählten Methoden. Weitere Teile des wässerigen Extraktes dienten zur Bestimmung des Stickstoffs, sowie zur Messung der p_H. Das Filter

mit dem wasserunlöslichen Rückstand wird in den Kolben zurückgegeben, 30 ccm Zitratlösung zugefügt und so lange geschüttelt, bis das Filter vollständig zerteilt ist, dann erwärmt man auf 40° und läßt eine Stunde bei dieser Temperatur stehen. Hierauf füllt man mit Wasser zur Marke auf und filtriert. Je 50 ccm des Filtrates werden mit 10 ccm conc. Salpetersäure versetzt und einige Minuten gekocht, dann bestimmt man P_2O_5 und CaO_5 wie üblich, letzteres nach der teilweisen Neutralisation der stark sauren Lösung mit Ammoniak, nachfolgendem Eindampfen und Verjagen der Ammonsalze. Den wasser- und zitratunlöslichen Rückstand löst man in wenig Salpetersäure, füllt die Lösung in einem Meßkolben zur Marke auf und verwendet je nach dem 5—50 ccm zur Analyse.

Tabelle VII.

Gewichtsänderungen etc. der Tricalciumphosphat-Salpetersäure-Mischungen.

No.	Molverhältnis HNO_3: $Ca_3(PO_4)_2$	Angew. Menge Tri gr	Angew. Menge HNO_3 61,3% gr	Gewichtsverlust beim Mischen gr	Auf das Gewicht unmittelbar n. d. Mischen bez. Gewichtszunahme nach 5 Std. gr	24 Std. gr	Beschaffenheit der Aufschlußprodukte
1.	0,5 : 1	3,249	0,543	0,001	0,020	0,062	körnig, trocken
2.	1 : 1	3,236	1,082	0,001	0,022	0,076	trocken
3.	1,5 : 1	3,177	1,594	0,006	0,022	0,079	schwach feucht
4.	2 : 1	3,218	2,150	0,008	0,030	0,101	feucht, teigig
5.	2,5 : 1	3,206	2,682	0,010	0,032	0,103	teigig, zäh
6.	3 : 1	3,212	3,216	0,006	0,025	0,107	schmierig
7.	3,5 : 1	3,166	3,703	0,007	0,025	0,107	zähflüssig
8.	4 : 1	3,197	4,270	0,005	0,025	0,110	fast trocken, hart
9.	4,5 : 1	3,155	4,748	0,006	0,019	0,101	dünn, schmierig

Beim Vermischen von Tricalciumphosphat mit Salpetersäure spielen sich die folgenden Reaktionen ab:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,HNO_3 \rightarrow 2\,CaHPO_4 + Ca(NO_3)_2$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\,HNO_3 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,Ca(NO_3)_2$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 6\,HNO_3 \rightarrow 2\,H_3PO_4 + 3\,Ca(NO_3)_2$$

Die dabei frei werdende Wärmemenge bedingt z. T. eine starke Erwärmung der Gemische, wodurch eine Verflüchtigung von H_2O,

sowie von HNO_3 bezw. nitrosen Gasen stattfindet. Die Vermischung von Salpetersäur eund Tricalciumphosphat hat in allen Fällen möglichst gleichmäßig zu geschehen. Wie aus den Bestimmungen der Gewichtsverluste, die unmittelbar beim Zusammenbringen von Säure und Phosphat entstehen, hervorgeht, bleibt das Entweichen von flüchtigen Bestandteilen im ersten Momente in verhältnismäßig engen Grenzen. Sobald die Aufschlußgemische sich abgekühlt haben, fängt schon die Wasseraufnahme von außen an, sodaß in den meisten Fällen das ursprüngliche Gewicht ($Ca_3(PO_4)_2 + HNO_3$) nach ca. 20 Minuten wieder erreicht wird. Wie die Wägungen nach 5 bezw. 24 Stunden zeigen, ist die Hygroskopizität der Produkte nicht sehr beträchtlich. In 24 Stunden werden im allgemeinen zwischen 2 und 3 % vom Gewicht des zum Aufschluß gelangten Tricalciumphosphates an Feuchtigkeit aufgenommen. Die Unterschiede in der Wasseraufnahme zwischen den Aufschlußprodukten 1—9 sind nicht groß, die mit mehr Säure behandelten Proben sind etwas hygroskopischer, entsprechend einem höhern Gehalt an Calciumnitrat.

Die Beschaffenheit der Aufschlußprodukte ist dagegen, wie zu erwarten war, recht ungleichmäßig. Das Wasser, das durch die 61,3 %ige Salpetersäure in die Mischung gelangt, wird in allen Fällen, vollständige Umsetzung der Salpetersäure vorausgesetzt, vom entstehenden Calciumnitrat entsprechend $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ zu ca. 90 % gebunden. Die feuchte Beschaffenheit der Mischungen kann also kaum auf das Wasser zurückgeführt werden, sie muß ihren Grund vielmehr im Auftreten von freier Phosphorsäure haben. Versuch No. 8 ergibt ein beinahe „trockenes" Aufschlußprodukt, die in Freiheit gesetzte Phosphorsäure scheint in diesem Falle fast quantitativ auf noch unaufgeschlossenes Tricalciumphosphat einzuwirken im Sinne von:

$$Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4 \rightarrow 3\,CaHPO_4$$

$$\text{und} \quad Ca_3(PO_4)_2 + 4\,H_3PO_4 \rightarrow 3\,Ca(H_2PO_4)_2$$

Weiterer Zusatz von HNO_3 dagegen gibt wieder ein dünnes, schmieriges Aufschlußgemisch, was auf erneute Bildung von freier Phosphorsäure hinweist (vergl. auch die entspr. p_H-Werte).

Untersuchungen der wässerigen Auszüge der Aufschlußprodukte, Stickstoffverluste, p_H-Messungen.

Über die Ergebnisse dieser Versuche orientiert Tabelle VIII.

Tabelle VIII.

Untersuchungen der wässerigen Auszüge, Stickstoffverluste, p_H-Messungen.

No.	Molverhältnis $HNO_3 : Ca_3(PO_4)_2$	Angewandter Stickstoff	Stickstoff im wäßrigen Auszug	Stickstoffverlust absolut	Stickstoffverlust in %	p_H des wäßrigen Auszuges
		gr	gr	gr		
1.	0,5 : 1	0,0739	0,0714	0,0025	3,4	6,00
2.	1 : 1	0,1473	0,1323	0,0150	10,2	5,80
3.	1,5 : 1	0,2170	0,1988	0,0182	8,4	5,70
4.	2 : 1	0,2927	0,2781	0,0146	5,0	4,20
5.	2,5 : 1	0,3652	0,3476	0,0176	4,8	3,90
6.	3 : 1	0,4379	0,4226	0,0153	3,5	3,70
7.	3,5 : 1	0,5042	0,4894	0,0148	2,9	3,45
8.	4 : 1	0,5814	0,5673	0,0141	2,4	3,35
9.	4,5 : 1	0,6465	0,6292	0,0173	2,6	2,40
10.	5 : 1	0,6817	0,6576	0,0241	3,5	2,05

Entgegen den Beobachtungen beim Rohphosphataufschluß, nehmen die Stickstoffverluste hier bei Verwendung von reinem Tricalciumphosphat im allgemeinen mit steigender Säuremenge ab. Am größten sind sie beim Zusatz von 1 Mol Salpetersäure auf 1 Mol Tricalciumphosphat, das Minimum liegt bei Versuch No. 8, bei einem Molverhältnis, das stöchiometrisch einen Aufschluß bis zum Monocalciumphosphat ermöglicht. Da beim Aufschluß des reinen Phosphates Salpetersäureverbrauch durch Reduktion nicht eintreten kann, so sind hier die Stickstoffverluste ausschließlich auf die Verflüchtigung von Salpetersäure und nitrosen Gasen infolge der Erwärmung der Gemische zurückzuführen. Bei einem „kalten" Aufschluß dürften praktisch keine Stickstoffverluste auftreten und damit müßte auch eine etwas andere Zusammensetzung der Aufschlußgemische resultieren. Die Verschiedenheit der Stickstoffverluste bei den einzelnen Versuchen deutet hier also nur auf mehr oder weniger hohe Erhitzung beim Aufschluß und damit auf die Unterschiede in den Wärmetönungen

der jeweils verlaufenden Aufschlußreaktionen hin. Daß hier bei Anwendung kleiner Säuremengen im Gegensatz zum Rohphosphataufschluß verhältnismäßig große Stickstoffverluste beobachtet werden, während bei großem Säurezusatz relativ wenig verloren geht, ist wohl ebenfalls ein Hinweis darauf, daß der Aufschlußmechanismus bei Rohphosphaten zufolge ihrer Apatitstruktur kaum mit dem des reinen Tricalciumphosphates verglichen werden kann.

Die p_H der wässerigen Auszüge wurden mit einem „Helligé-Komparator" kolorimetrisch bestimmt. Die Acidität bleibt bis zu einem Zusatz von 1,5 Mol Salpetersäure auf 1 Mol $Ca_3(PO_4)_2$ annähernd konstant (p_H ca. = 6). Bei Anwendung von 2 Mol Säure auf ein Mol Tricalciumphosphat scheint die Bildung von primärem Calciumphosphat zu beginnen. Die p_H sinkt nun langsam ab bis auf ca. 3,5 beim Verhältnis $Ca_3(PO_4)_2 : HNO_3 = 1 : 4$, das stöchiometrisch dem Monocalciumphosphat entspricht, dann fallen die p_H-Werte auf 2,5 und 2,0, was die Bildung von freier Phosphorsäure anzeigt.

Tabelle IX enthält die bei der Analyse der Aufschlußprodukte erhaltenen Resultate. Ein Vergleich der einzelnen Aufschlußversuche wird außerdem durch Kurven erleichtert. Über die Ergebnisse der Analysen kann zunächst folgendes gesagt werden: Ein bis zur vollständigen Wasserlöslichkeit führenden Aufschluß wird erst bei Anwendung von etwa 5 Mol Salpetersäure auf 1 Mol Tricalciumphosphat erzielt. Werden nur 4 Mol Säure zugefügt, entsprechend der Formel:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\,HNO_3 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,Ca(NO_3)_2$$

so enthält das Aufschlußgemisch immer noch geringe Mengen von unlöslichen, bezw. nur zitratlöslichen Bestandteilen, neben etwas freier Phosphorsäure ($p_H = 3{,}35$). Der größte Teil des P_2O_5 liegt aber jedenfalls als Monocalciumphosphat vor, sodaß obige Formulierung der Aufschlußreaktion weitgehend gerecht wird. Setzt man nun, wie in Versuch 9, einen Überschuß von ca. 10 % Salpetersäure zu, so werden auch die letzten Anteile des Phosphates in wasserlösliche Form übergeführt, unter gleichzeitiger Bildung von freier Phosphorsäure ($p_H = 2{,}45$).

Nicht so einfach liegen die Verhältnisse bei einer zum Aufschluß verwendeten Menge Salpetersäure, die, der Formulierung

nach, als Hauptprodukt Dicalciumphosphat ergeben sollte (Versuch 4). Dieser Fall soll hier herausgegriffen und näher diskutiert werden. Die Daten und Ergebnisse von Versuch 4 seien kurz wiederholt: Angewendetes Tricalciumphosphat = 3,218 gr, dazu Salpetersäure (als 100 % berechnet) = 1,318 gr. Stickstoff- bezw. Salpetersäureverlust beim Aufschluß = 5 %. Salpetersäure im wässerigen Auszug = 1,318—0,066 = 1,252 gr oder $19{,}87 \cdot 10^{-3}$ Mol HNO_3. p_H des wässerigen Auszuges = 4,20.

Analysenergebnisse (bei den Molzahlen ist überall der Faktor 10^{-3} hinzuzufügen):

	Wasserauszug		Zitratauszug		Unlösl. Rückstand		Gesamtmengen P_2O_5, CaO gefunden		berechnet	
	gr	Mol	gr	Mol	gr	Mol	gr	Mol	gr	Mol
P_2O_5	0,292	2,04	0,361	2,54	0,829	5,84	1,482	10,44	1,475	10,39
CaO	0,680	12,14	0,055	0,98	1,007	17,98	1,742	31,11	1,743	31,16

Betrachtet man zunächst den wässerigen Auszug des Aufschlußgemisches, so kann man aus dem gemessenen p_H-Wert darauf schließen, daß offenbar noch keine oder nur sehr geringe Mengen von freier Säure vorliegen. Der gesamte Salpetersäurezusatz, vermindert um den beim Aufschluß eingetretenen Verlust, findet sich also als Calciumnitrat, die Phosphorsäure als Monocalciumphosphat im Wasserauszug vor. Dieser enthält nämlich, wie aus den erhaltenen Zahlen ersichtlich ist, 2,04 Mol P_2O_5 neben 12,14 Mol CaO. Nach Abzug der, entsprechend dem Monocalciumphosphat ($CaO \cdot P_2O_5$), an Phosphorsäure gebundenen 2,04 Mol CaO, verbleibt für das Calciumnitrat ein Rest von 10,10 Mol CaO, dem 20,20 Mol Salpetersäure entsprechen. Tatsächlich werden im Wasserauszug 19,87 Mol HNO_3 gefunden. Damit dürfte die Zusammensetzung des wasserlöslichen Teils feststehen.

Der wasserunlösliche Rückstand des Aufschlußgemisches bestehe aus unaufgeschlossenem Tricalciumphosphat, sowie aus sekundärem Calciumphosphat. Insgesamt finden sich hier 8,38 Mol P_2O_5 und 18,96 Mol CaO vor. Das Gemisch bestehe aus:

x Mol $2CaO \cdot P_2O_5$ (entspr. $2CaHPO_4$) enthaltend 2x Mol CaO u. x Mol P_2O_5
y Mol $3CaO \cdot P_2O_5$ (entspr. $Ca_3(PO_4)_2$) enthaltend 3 y Mol CaO u. y Mol P_2O_5

Daraus ergibt sich:

$$\text{für CaO:} \quad 2x + 3y = 18{,}96$$
$$\text{für } P_2O_5; \quad x + y = 8{,}38$$

Nach Auflösung der Gleichungen erhält man:

$$x = 6{,}18 \text{ Mol } 2\,CaO \cdot P_2O_5$$
$$y = 2{,}20 \text{ Mol } 3\,CaO \cdot P_2O_5$$

Demnach bestünde der wasserunlösliche Rückstand aus 12,36 Mol $CaHPO_4$ und 2,20 Mol $Ca_3(PO_4)_2$ und das gesamte Aufschlußgemisch hätte folgende Zusammensetzung:

10,10 Mol Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$
2,04 Mol Monocalciumphosphat $Ca(H_2PO_4)_2$
12,36 Mol Dicalciumphosphat
2,20 Mol Tricalciumphosphat

Nach Abrundung der Koeffizienten dürfte die Aufschlußgleichung demnach ungefähr so lauten:

$$10\,Ca_3(PO_4)_2 + 20\,HNO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow \underbrace{10\,Ca(NO_3)_2 + 2\,Ca(H_2PO_4)_2}_{\text{wasserlöslich}} + \underbrace{12\,CaHPO_4 + 2\,Ca_3(PO_4)_2}_{\text{wasserunlöslich}}$$

Berechnet man aus obiger Formel die Zahlen für den wasserlöslichen Teil, sowie für den unlöslichen Rückstand und stellt diese Werte den bei den Bestimmungen von CaO und P_2O_5 tatsächlich gefundenen gegenüber, so ergibt sich ausgedrückt in Prozenten des vorliegenden Gesamt-P_2O_5 und CaO:

	CaO wasserlöslich %	CaO wasserunlöslich %	P_2O_5 wasserlöslich %	P_2O_5 wasserunlöslich %
Gefunden	39,0	61,0	19,8	80,7
Berechnet	40,0	60,0	20,0	80,0

Wenn man berücksichtigt, daß in der oben angeführten Gleichung die Koeffizienten abgerundet wurden, so stimmen die gefundenen Zahlen mit den berechneten recht gut überein. Die angegebene Formulierung dürfte also nach diesen Überlegungen den Tatsachen ziemlich genau entsprechen.

Eine Unstimmigkeit ergibt sich nun aber, wenn man die weitere Untersuchung des wasserunlöslichen Teiles betrachtet, bezw. dessen Trennung in einen zitratlöslichen und einen „unlöslichen“ Teil ins Auge faßt. Es lassen sich daran recht inter-

essante Überlegungen in Bezug auf die Analysenmethode anknüpfen. Bedenken, den zitratlöslichen Teil der Aufschlußprodukte als Dicalciumphosphat anzusprechen, wurden von vielen Autoren geäußert. Es wird nun im folgenden versucht, an Hand des hier vorliegenden konkreten Falles über diese Bestimmungsmethoden etwas Näheres zu erfahren und über das Wesen des „zitratlöslichen" Teiles der hier untersuchten Aufschlußgemische einige Betrachtungen anzustellen, die vielleicht auch für ähnlich vorgenommene Versuche und Analysen von Interesse sein können.

Tabelle IX.

Einwirkung von Salpetersäure auf Tricalciumphosphat.

No.	Molverhältnis HNO_3 : $Ca_3(PO_4)_2$	Gesamt-		P_2O_5						CaO					
		P_2O_5	CaO	wasserlöslich		zitratlöslich		unlöslich		wasserlöslich		zitratlöslich		unlöslich	
				gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%
1.	0,5 : 1	1,489	1,760	0,010	0,7	0,185	12,4	1,287	86,5	0,153	8,7	0,029	1,6	1,568	89,1
2.	1 : 1	1,483	1,753	0,012	0,8	0,279	18,8	1,175	79,2	0,286	16,3	0,031	1,8	1,439	82,1
3.	1,5 : 1	1,456	1,721	0,012	0,8	0,410	28,2	1,028	70,6	0,413	24,0	0,041	2,4	1,260	73,2
4.	2 : 1	1,475	1,743	0,292	19,8	0,361	24,5	0,829	56,2	0,680	39,0	0,055	3,2	1,007	57,8
5.	2,5 : 1	1,469	1,737	0,461	31,4	0,357	24,3	0,642	43,7	0,891	51,3	0,067	3,9	0,782	45,0
6.	3 : 1	1,472	1,740	0.836	56,8	0,223	15,2	0,387	26,3	0,201	69,0	0,075	4,3	0,461	26,5
7.	3,5 : 1	1,451	1,715	1,107	76,3	0,167	11,5	0,169	11,6	0,425	83,1	0,080	4,7	0,210	12,3
8.	4 : 1	1,465	1,732	1,403	95,8	0,049	0,7	0,010	0,7	0,695	97,9	0,019	1,1	0,027	1,6
9.	4,5 : 1	1,446	1,709	1,446	100,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,709	100,0	0,000	0,0	0,000	0,0

Wie aus Tabelle IX hervorgeht, werden im Zitratauszug des Aufschlußgemisches No. 4 24,5 % des vorhandenen P_2O_5, jedoch nur 3,2 % des Gesamt-CaO vorgefunden. Würde beim Ausschütteln einfach das Dicalciumphosphat aus dem Gemisch extrahiert, so müßte, der im Auszug gefundenen Phosphorsäure entsprechend, eine beträchtlich größere CaO-Menge (ca. 16,4 % des Gesamt-CaO) in der Zitratlösung vorliegen. Daß dies nicht der Fall ist, deutet darauf hin, daß bei der Einwirkung der Zitratlösung nicht nur Dicalciumphosphat aufgelöst wird, sondern auch eine Umsetzung eintritt, die wahrscheinlich in einer Rückbildung von Tricalciumphosphat, bezw. Hydroxylapatit-ähnlichen Verbindungen besteht. Über den Vorgang der „Auflösung" des Dicalciumphosphates in einer Lösung von Ammonzitrat sind von Anfang an verschiedene Auffassungen vertreten worden. Einerseits

wurde angenommen, daß das Dicalciumphosphat mit Ammonzitrat ein lösliches Doppelsalz bilde (61), nach der Ansicht anderer Autoren soll bei der Einwirkung der Zitratlösung Ammonphosphat und Calciumzitrat entstehen (62). Das Kaliumzitrat würde sich dann im Überschuß von Ammonzitrat auflösen. In beiden Fällen müßte sich aber das dem Dicalciumphosphat entsprechende CaO im Zitratauszug vorfinden. Es ist nun aber auffallend, daß in den hier beschriebenen Versuchen sämtliche Zitratauszüge im Verhältnis zum aufgenommenen P_2O_5 viel zu wenig CaO enthalten. Diese Tatsache kann nur so erklärt werden, daß das im wasserunlöslichen Teile des Ausschlußgemisches vorhandene Dicalciumphosphat beim Behandeln mit Petermann'scher Zitratlösung folgendermaßen reagiert:

$$2\,CaHPO_4 + 3\,NH_3 \rightarrow (NH_4)_3PO_4 + Ca_3(PO_4)_2$$

oder bei keinerer

NH_3-Konzentration: $$3\,CaHPO_4 + 2\,NH_3 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4 + Ca_3(PO_4)_2$$

In diesem Falle würde nur 1/3 des ursprünglich als $CaHPO_4$ vorhandenen P_2O_5 in die Zitratlösung übergehen, während der Rest Rückbildung zu Tricalciumphosphat, bezw. eines unter diesen Bedingungen ausfallenden Hydroxylapatit-ähnlichen Gemisches erfährt und damit nicht als „zitratlösliches" P_2O_5 bestimmt wird. Die Petermann'sche Zitratlösung enthält etwas mehr als 1 % freies Ammoniak, sodaß das Eintreten obiger Reaktion durchaus im Bereiche der Möglichkeit liegt (63). Bei der Untersuchung des Einflusses der Ammoniakkonzentration auf die Zusammensetzung von „Tricalciumphosphat"fällungen im vorigen Kapitel wurde bei einer NH_3-Konzentration von 1 % ein Produkt erhalten, das mit 54,68 % CaO und 45,01 % P_2O_5 der Verbindung $3\,CaO \cdot P_2O_5$ schon recht nahe kommt; auch bei Anwendung einer nur gerade zur Reaktion stöchiometrisch notwendigen Ammoniakmenge entsprechend

$$2\,(NH_4)_2HPO_4 + 3\,Ca(NO_3)_2 + 2\,NH_3 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6\,NH_4NO_3$$

erfolgt schon Ausfällung eines ähnlich zusammengesetzten Produktes. Es fragt sich nun, ob bei Verwendung einer „neutralen" Zitratlösung die Rückbildung von Tricalciumphosphat ganz unterbleibt, doch ist darauf hinzuweisen, daß die Zitronensäure Neigung hat, ungesättigte Salze zu bilden, wodurch immer etwas freies

Ammoniak vorhanden ist und eine, wenn auch geringfügige, Tricalciumphosphat-Rückfällung eintreten kann. Da sich die Ammoniakkonzentration durch diese Umsetzung vermindert, so muß schließlich ein Gleichgewicht eintreten, dessen Lage vom Ammoniakgehalt der verwendeten Zitratlösung abhängig ist. Rechnerisch lassen sich die Verhältnisse in unserem speziellen Falle (Versuch 4) wie folgt überblicken:

Im wasserunlöslichen Teile des Aufschlußgemisches lagen vor (berechnet aus der Zusammensetzung des Rückstandes vom Wasserauszug, deren näherungsweise Übereinstimmung mit den aus der angegebenen Aufschlußgleichung berechneten Werten oben konstatiert wurde):

80,7 % des Gesamt-P_2O_5, wovon 60 % als $CaHPO_4$ und 20 % als $Ca_3(PO_4)_2$
61,0 % des Gesamt-CaO, wovon 40 % als $CaHPO_4$ und 20 % als $Ca_3(PO_4)_2$.

Beim Behandeln dieses Rückstandes mit Zitratlösung stelle sich nun folgendes Gleichgewicht ein:

$$3\,CaHPO_4 + 3\,NH_3 \rightleftarrows Ca_3(PO_4)_2 + (NH_4)_3PO_4 .$$

Das übriggebliebene Dicalciumphosphat, sowie das gebildete Ammonphosphat gehen in Lösung, während das zurückgefällte Tricalciumphosphat, dessen Menge von der ursprünglichen Ammoniakkonzentration der verwendeten Zitratlösung abhängig ist, ein Anwachsen des unlöslichen Teiles bedingt (63).

Im Zitratauszug wurden 0,055 gr CaO (= 3,2 % des Gesamt-CaO) vorgefunden, was, bezogen auf Dicalciumphosphat, einer P_2O_5-Menge von 0,070 gr (= 4,7 % des Gesamt-P_2O_5) entspricht. Reagiert nun der Rest des Dicalciumphosphates, entsprechend 60,0—4,7 = 55,3 % des Gesamt-P_2O_5, im Sinne der angeführten Gleichung, nach der sich $1/3$ des P_2O_5 zu Ammonphosphat und $2/3$ zu Tricalciumphosphat umsetzen, so müßte der Zitratauszug insgesamt $1/3 \cdot 55{,}3\,\% + 4{,}7\,\% = 23{,}1\,\%$ des Gesamt-P_2O_5 enthalten. Die Bestimmung ergab 24,5 %. Der, um das bei obiger Reaktion gebildete Tricalciumphosphat vergrößerte, unlösliche Rückstand enthält also noch einen Zuschuß von $2/3$ des ursprünglich als Dicalciumphosphat vorliegenden P_2O_5. Die Zusammensetzung des Rückstandes errechnet sich dann wie folgt:

	% des Gesamt-P_2O_5	% des Gesamt-CaO
Nach dem Aufschluß als Dicalciumphosphat vorhanden	60,0	20,0
Von der Zitratlösung als Dicalciumphosphat aufgenommen	4,7	3,2
Zu Tricalciumphosphat und Ammonphosphat umgesetzt	55,3	16,8
Davon als Ammonphosphat in den Zitratauszug übergegangen = $^1/_3$	18,4	—
Als Tricalciumphosphat zurückgefällt	36,9	16,8
Im Aufschlußgemisch urprünglich vorhandenes $Ca_3(PO_4)_2$	2,0	20,0
Der unlösliche Teil enthält also (berechnet)	56,9	36,8
Tatsächlich gefunden (vergleiche Tabelle IX)	57,8	39,0

Werden die Ergebnisse sämtlicher Versuche in analoger Weise ausgewertet, wobei jedoch auf die Formulierung jeder einzelnen Aufschlußreaktion verzichtet wird, so ergeben sich für die Aufschlußgemische 1—9 die folgenden Zusammensetzungen in Prozenten des jeweils vorhandenen Gesamt-P_2O_5, bezw. Gesamt-CaO (vergl. Tabelle X):

Tabelle X.

Zusammensetzung der Aufschlußgemische.

No.	% des Gesamt-P_2O_5 als			% des Gesamt-CaO als			
	Monocalcium-phosphat	Dicalcium-phosphat	Tricalcium-phosphat	Monocalcium-phosphat	Dicalcium-phosphat	Tricalcium-phosphat	Calciumnitrat
1.	0,7	24,7	74,2	0,2	16,5	74,3	8,5
2.	0,8	42,8	55,3	0,3	28,6	55,3	16,1
3.	0,8	69,9	29,0	0,3	46,6	29,0	23,7
4.	19,6	59,8	21,2	6,5	39,7	21,1	32,4
5.	31,4	56,8	11,2	10,5	37,9	11,2	40,8
6.	56,8	32,1	9,4	19,0	21,6	9,4	50,0
7.	76,3	18,9	4,3	25,5	12,6	4,3	57,6
8.	95,7	4,0	0,0	31,9	2,7	0,0	67,1
9.	79,2	20,8 als H_3PO_4		26,4	0,0	0,0	73,6

Es ist also in allen Aufschlußgemischen nach dieser Berechnung verhältnismäßig viel Dicalciumphosphat enthalten, jedenfalls mehr als nach dem in den Zitratauszügen gefundenen P_2O_5 angenommen werden könnte, sodaß bei allen Versuchen eine Rückfällung von

Tricalciumphosphat, bezw. Hydroxylapatit in Betracht zu ziehen ist. Berechnet man, analog dem an Hand von Versuch 4 angeführten Beispiel, den zitratlöslichen Anteil, sowie die „unlöslichen“ Rückstände, ausgedrückt in Prozenten des Gesamt-P_2O_5, und stellt die so erhaltenen Werte den tatsächlich gefundenen Resultaten gegenüber, so ergibt sich (s. auch die zu Tabelle XI gehörenden Kurven):

Tabelle XI.

Vergleich der berechneten mit den gefundenen Werten des zitratlöslichen und unlöslichen Teiles der Aufschlußgemische (in % des Gesamt-P_2O_5).

No.	Als $CaHPO_4$ im Aufschlußgemisch % P_2O_5	Zitratlösl. P_2O_5 berechnet % P_2O_5	Zitratlösl. P_2O_5 gefunden % P_2O_5	P_2O_5 im Zitratauszug in % des als $CaHPO_4$ vorliegenden	P_2O_5 im unlöslichen Teil berechnet % P_2O_5	P_2O_5 im unlöslichen Teil gefunden % P_2O_5
1.	24,7	9,8	12,4	50,2	89,1	86,5
2.	42,8	16,1	18,8	43,9	82.0	79,2
3.	69.9	25,5	28,2	40,4	73,2	70,6
4.	59,5	23,0	24,5	41,2	57,7	56,2
5.	56,8	22,8	24,3	41,0	45,2	43,7
6.	32,1	15,0	15,2	47,4	26,5	26,3
7.	18,9	11,0	11,5	60,8	12,3	11,6
8.	4,0	2,4	3,3	82,5	1,6	0,7
9.	ergibt keinen wasserunlöslichen Teil.					

Die Tatsache, daß in den Zitratauszügen durchwegs etwas mehr P_2O_5 gefunden wird als die Berechnung ergibt, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß bei der „Rückfällung“ von Tricalciumphosphat, während der Einwirkung der Zitratlösung, nicht genau die Verbindung $3\,CaO \cdot P_2O_5$, sondern, wie üblich, etwas Kalk-reichere, bezw. Phosphorsäure-ärmere Niederschläge gebildet werden. Berücksichtigt man auch die bei diesen Untersuchungsmethoden unvermeidlichen Fehlerquellen, so stimmen die berechneten Werte mit den Analysenresultaten ziemlich gut überein. Mithin kann die gemachte Annahme in Bezug auf die Einwirkung der Petermann'schen Zitratlösung auf die wasserunlöslichen Rückstände der Aufschlußprodukte einige Wahrscheinlichkeit beanspruchen. Wie weiterhin aus Tabelle XI hervorgeht, werden in den ersten Versuchen, bei denen verhältnismäßig viel Di-

calciumphosphat vorliegt, nur ca. 40 % des als $CaHPO_4$ vorhandenen P_2O_5 in den Zitratauszügen vorgefunden, während bei sinkendem $CaHPO_4$-Gehalt diese Differenz kleiner wird. Es ist dies wahrscheinlich auf die Löslichkeit von Tricalciumphosphat in Zitratlösung zurückzuführen, die die Fehler in diesen Fällen merklich zu kompensieren vermag.

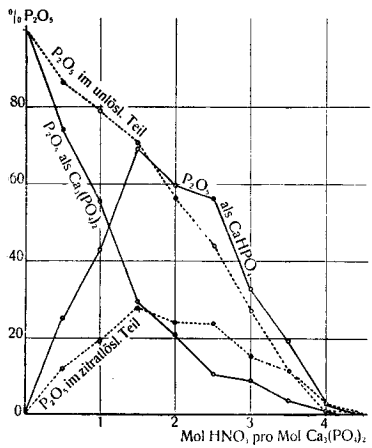

Fig. 6.

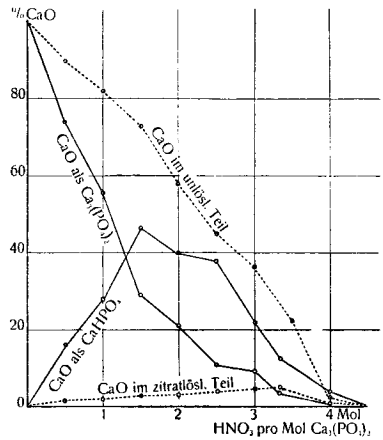

Fig. 7.

Jedenfalls geht aus diesen Betrachtungen hervor, daß es nicht ohne weiteres angängig ist, das zitratlösliche P_2O_5 mit dem Dicalciumphosphat zu identifizieren. Somit dürften sich auch die Resultate, die *A. Likiernik* beim Rohphosphataufschluß erhielt, in der Hinsicht verbessern, daß bei seinen Aufschlüssen zwar erheblich mehr Dicalciumphosphat entstanden ist, das jedoch aus den hier angeführten Gründen nicht in vollem Umfange als „zitratlösliches" P_2O_5 in Erscheinung trat.

Die Annahme, daß die Trennung der Aufschlußgemische in einen wasserlöslichen und einen wasserunlöslichen Teil praktisch auf das Auseinanderhalten von Monocalciumphosphat einerseits und Di- und Tricalciumphosphat anderseits hinausläuft, darf bei den hier ausgeführten Versuchen wohl gemacht werden. Bei genaueren Analysen dürfte sich freilich die Löslichkeit dieser Verbindungen in Wasser bemerkbar machen. Die beiden „unlöslichen" Kalkphosphate wurden schließlich also mangels einer andern Mög-

lichkeit auf indirektem Wege bestimmt, was natürlich nur mit erheblichen Fehlern geschehen kann. Daß im wasserunlöslichen Rückstand definierte Verbindungen vorliegen, ist ferner so wenig anzunehmen wie beim „Tricalciumphosphat" allein, sodaß die im folgenden angeführte Zusammenstellung der bei den verschiedenen Aufschlüssen entstehenden Produkte, nur mit den gemachten Vorbehalten zu betrachten ist. Die Zusammensetzung der Aufschlüsse wurde in allen Fällen einheitlich auf 10 Mol Tricalciumphosphat als Ausgangssubstanzmenge umgerechnet. Aus praktischen Gründen konnten die jeweiligen Molverhältnisse zwischen HNO_3 und $Ca_3(PO_4)_2$ nicht absolut genau gewählt werden, doch sind die dadurch bedingten Abweichungen unwesentlich.

Tabelle XII (vergl. auch die dazu gehörigen Kurven).

Zusammensetzung der erhaltenen Aufschlußgemische (umgerechnet auf je 10 Mol $Ca_3(PO_4)_2$ als Ausgangssubstanzmenge).

No.	Molverhältnis $HNO_3 : Ca_3(PO_4)_2$	Mol Monocalcium-phosphat	Mol Dicalcium-phosphat	Mol Tricalcium-phosphat	Mol Calcium-nitrat
1.	0,5 : 1	0,07	4,95	7,41	2,54
2.	1 : 1	0,08	8,75	5,53	4,82
3.	1,5 : 1	0,08	13,99	2,90	7,12
4.	2 : 1	1,97	11,92	2,12	9,74
5.	2,5 : 1	3,15	11,38	1,12	12,25
6.	3 : 1	5,69	6,43	0,94	15,01
7.	3,5 : 1	7,64	3,78	0,43	17,30
8.	4 : 1	9,59	0,80	0,00	20,14
9.	4,5 : 1	7,93	2,09 H_3PO_4		22,09

Aus Tabelle XII ist zu ersehen, daß bei der Einwirkung von 1,5 Mol HNO_3 und weniger auf 1 Mol Tricalciumphosphat fast ausschließlich Dicalciumphosphat entsteht. Von etwa 1,5 bis 2 Mol HNO_3 pro Mol $Ca_3(PO_4)_2$ an beginnt die Bildung von Monocalciumphosphat, dessen Menge nun stetig zunimmt, bis freie Phosphorsäure auftritt. (Vergl. auch den Verlauf des p_H der wässerigen Auszüge.) Solange nur Dicalciumphosphat als Reaktionsprodukt entsteht, geht der Aufschluß verhältnismäßig rasch vor sich, bildet sich jedoch Monocalciumphosphat, so wird relativ weniger $Ca_3(PO_4)_2$ aufgeschlossen, zugleich nehmen die auf-

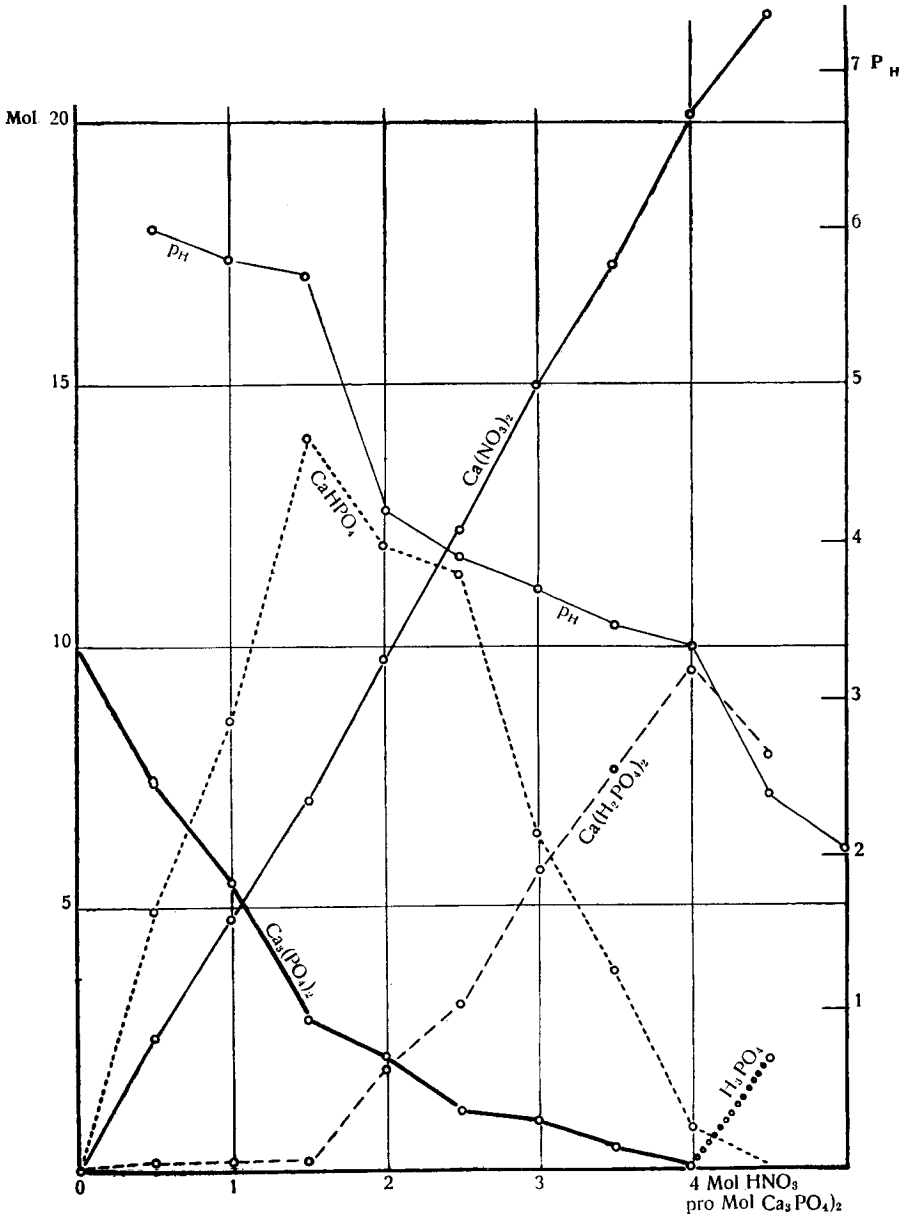
Mol 20
15
10
5
0
1
2
3
4 Mol HNO₃
pro Mol Ca₃PO₄)₂
7 P H
6
5
4
3
2
1
pH
pH
Ca(NO₃)₂
CaHPO₄
Ca(H₂PO₄)₂
Ca₃(PO₄)₂
H₃PO₄

Fig. 8.

tretenden Dicalciumphosphatmengen stark ab, die Salpetersäure scheint also in diesen Fällen hauptsächlich auf das Dicalciumphosphat einzuwirken. Ein Zusatz von 4 Mol Salpetersäure ergibt größtenteils Monocalciumphosphat, die letzten Anteile von $CaHPO_4$ verschwinden aber erst bei weiterem Salpetersäurezusatz, wobei bereits etwas freie Phosphorsäure entsteht ($p_H = 2{,}40$). Das lineare Ansteigen der $Ca(NO_3)_2$-Kurve ist in der Voraussetzung begründet, daß die zugesetzten Mengen Salpetersäure jeweils als Calciumnitrat auftreten.

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Versuchen, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure auf reines Tricalciumphosphat nicht einheitliche Produkte entstehen, sondern Mischungen von Mono- und Dicalciumphosphat neben unaufgeschlossenen Rückständen. Bei kleinem Säurezusatz tritt hauptsächlich Dicalciumphosphat als Reaktionsprodukt auf, im Gegensatz zu den beim Rohphosphataufschluß gemachten Erfahrungen. Die dort erhaltenen Resultate dürften jedoch aus den angeführten Gründen einer Revision zu unterziehen sein, da das als „zitratlöslich" bestimmte P_2O_5 kein Maß für vorhandenes Dicalciumphosphat ist. Läßt man mehr Säure auf Tricalciumphosphat einwirken, so wird in erster Linie das schon vorhandene Dicalciumphosphat weiter aufgeschlossen, wobei Monocalciumphosphat stärker hervortritt, zugleich verlangsamt sich der Angriff auf das noch unaufgeschlossene Ausgangsprodukt.

Auf die Bedenken, diese Ergebnisse ohne weiteres auf den Rohphosphataufschluß übertragen zu wollen, ist schon am Anfang dieses Abschnittes hingewiesen worden. Studien an künstlich hergestellten Apatiten dürften den beim Rohphosphataufschluß sich abspielenden Vorgängen näher kommen, wobei die hier beim Tricalciumphosphat festgestellten Verhältnisse zu interessanten Vergleichen Anlaß geben könnten.

Soweit solche Vergleiche der hier erhaltenen Resultate mit denjenigen beim Rohphosphataufschluß zu ziehen sind, können folgende Betrachtungen angestellt werden:

Auch unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die zitratlösliche Phosphorsäure kein unbedingtes Maß für das vorhandene Dicalciumphosphat ist, kann im allgemeinen doch gesagt werden,

daß sich beim Rohphosphataufschluß weit weniger Dicalciumphosphat bildet, als dies bei den mit reinem Tricalciumphosphat vorgenommenen Versuchen der Fall war. Daß bei den natürlichen Phosphoriten infolge ihrer Apatitstruktur beim sauren Aufschluß andere Verhältnisse vorliegen werden, war allerdings vorauszusehen. Aus den hier gemachten Erfahrungen in Bezug auf den Gehalt der Aufschlußgemische an $CaHPO_4$ scheint aber hervorzugehen, daß das tertiäre Calciumphosphat beim Aufschluß von apatitähnlichen Phosphoriten nicht, oder nur in kleinen Mengen als Zwischenprodukt auftritt. Wie aus den vorstehend beschriebenen Aufschlußverfahren hervorgeht, entsteht bei kleinem Säurezusatz vorwiegend Dicalciumphosphat, das jedoch bei höherer Säurekonzentration dem weiteren Angriff stärker ausgesetzt ist, als der noch unaufgeschlossene Rückstand. Wird schließlich so viel Säure angewendet, daß das Tricalciumphosphat vollständig verschwindet, so vermindert sich gleichzeitig der Gehalt an sekundärem Phosphat sehr stark. Die gleiche Erscheinung, nur stärker ausgeprägt, liegt offenbar beim Rohphosphataufschluß vor. Die apatitähnlichen Komponenten der Rohphosphate sind dem Aufschluß noch bedeutend schwerer zugänglich als Tricalciumphosphat. Um also einen Angriff zu erzielen, müssen beträchtliche Mengen von Säure angewendet werden, die aber ihrerseits das Auftreten größerer Mengen von $CaHPO_4$ verunmöglichen, da bei der vorliegenden Acidität der weitere Aufschluß unmittelbar erfolgt.

Es bestätigen sich somit die von *A. Guyer* und *A. Likiernik* (2) festgestellten Befunde, wonach es unmöglich sein dürfte, durch direkten sauren Rohphosphataufschluß Düngemittel mit großem Dicalciumphosphatgehalt zu bekommen. Zu diesem Zwecke müßten die Apatit-ähnlichen Bestandteile der Phosphorite zunächst durch geeignete Behandlung in Tricalciumphosphat übergeführt werden. Dieses würde dann, dem sauren Aufschluß leichter zugänglich, mit verhältnismäßig wenig Säure zu stark Dicalciumphosphat-haltigen Düngemitteln verarbeitet werden können. Die von *H. Frank* (1) und andern Autoren für die Herstellung von Düngemitteln aus Rohphosphaten als wesentlich erkannte Zerstörung der Apatitstruktur dürfte somit auch für den sauren Aufschluß von größter Bedeutung sein.

Zusammenfassung.

1. Es wurden einige Methoden zur Trennung von Calcium und Phosphorsäure hinsichtlich ihrer Eignung für rasche und genaue Serienbestimmungen geprüft. Als diesen Anforderungen am besten entsprechendes Verfahren wurde die Ausfällung des Calciumoxalates in schwach saurer Lösung befunden, jedoch ist es, um Phosphorsäure-freie Niederschläge zu erhalten, nötig, die Fällung vor der Bestimmung längere Zeit stehen zu lassen.
2. Verschiedene Bestimmungsformen von Calcium und Phosphorsäure wurden miteinander verglichen. Als Resultat wurde gefunden, daß der titrimetrischen Bestimmung des Calciumoxalates der Vorzug zu geben ist, während die Phosphorsäure nach der Abscheidung als Molybdat meist als Pyrophosphat gewogen wird. Doch führt nach den erhaltenen Ergebnissen auch die direkte Wägung als $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$, entspr. neuerdings vorgeschlagenen Methoden, zum Ziel.
3. Es wurden die Fällungsbedingungen, sowie die Art des Auswaschens und Trocknens von Tricalciumphosphat hinsichtlich ihres Einflusses auf die Zusammensetzung der entstehenden Produkte geprüft. Es konnte durch geeignete Variation dieser Faktoren ein Präparat hergestellt werden, dessen Zusammensetzung dem Tricalciumphosphat mit großer Annäherung entspricht. Insbesondere wurde das Unterlassen des Auswaschens der „Tricalciumphosphat"niederschläge mit nachfolgender Entfernung der Nebenprodukte durch Erhitzen als vorteilhaft befunden.
4. An Hand einer hergestellten Tricalciumphosphatprobe wurden Versuche über die Einwirkung von Salpetersäure auf dieses Präparat unternommen. Für die dabei erhaltenen Aufschlußgemische werden die ungefähren Zusammensetzungen angegeben.
5. Es werden die Bedenken erörtert, das zitratlösliche P_2O_5 mit dem Dicalciumphosphat zu identifizieren und an Hand der Versuchsergebnisse diskutiert. Es wird versucht, eine Erklärung für die festgestellten Unstimmigkeiten zu geben.

Literaturverzeichnis.

1. *H. H. Frank,* „La structur chimique et cristallographique des phosphorites en rapport avec leur solubilisation". Vortrag, gehalten am 14. Kongreß der „Chimie Industrielle", Paris 1934.
2. *A. Likiernik,* „Untersuchung über den sauren Phosphataufschluß, insbesondere mit Salpetersäure". Diss. E. T. H. Zürich 1933. Vergl. auch A. Guyer und A. Likiernik, Helv. XVI, 1033 (1933).
3. *A. Rindell,* C. r. **134,** 112 (1902).
4. *Reynoso,* A. **83,** 98 (1852).
5. *G. Trömel,* Z. physik. Ch. **158,** 422 (1932).
6. *G. Trömel* und *H. Möller,* Z. anorg. Ch. **206,** 227 (1932).
7. *F. Körber* und *G. Trömel,* Z. Elchem. **38,** 578 (1932).
8. *A. Schleede, H. Schmidt* und *H. Kindt,* Z. Elchem. **38,** 633 (1932).
9. *M. A. Bredig, H. H. Franck* und *H. Füldner,* Z. Elchem. **38,** 158 (1932).
10. *M. A. Bredig, H. H. Franck* und *H. Füldner,* Z. Elchem. **39,** 959 (1933).
11. *S. B. Hendricks, W. L. Hill, K. D. Jacob* und *M. E. Jefferson,* Ind. Eng. Chem. **23,** 1413 (1931).
12. *H. Daneel* und *K. W. Fröhlich,* Z. Elchem. **36,** 302 (1930).
13. *Koninck* und *Meineke,* Lehrbuch d. chem. Analyse, Bd. II, 560.
14. *Treadwell,* Lehrbuch d. analyt. Chemie, Bd. II.
15. Ref. *H. Brückner,* Z. analyt. Ch. **83,** 383 (1930).
16. *L. Hand,* Chemist Analyst **43,** 12 (1925).
17. *H. Hopkins,* Chemist Analyst **40,** 5 (1923).
18. *A. Müller,* J. pr. **47,** 341 (1849).
19. *J. Gross,* Chemist Analyst **47,** 8 (1926).
20. *K. L. Maljaroff* und *A. J. Gluschakoff,* Z. analyt. Ch. **93,** 265 (1933).
21. *R. Jones,* Chem. Ztg. 1890, 269.
22. *E. Glaser,* Z. angew. Ch. 1889, 636.
23. *R. Jones,* Z. angew. Ch. 1891, 3.
24. *J. Dick,* Z. analyt. Ch. **77,** 352 (1929).
25. *R. von der Heide,* Bull. Soc. Chim. (4) **20,** 447 (1916).
26. *E. Canals,* Bull. Soc. Chim. (4) **23,** 422 (1918).
27. *J. Grossfeld,* Chem. Weekblad **20,** 209 (C. 1923 IV, 866).
28. *L. Hahn* und *G. Weiler,* Z. analyt. Ch. **70,** 1 (1927).
29. *J. Grossfeld,* Chem. Ztg. **41,** 842 (1917).
30. *J. Grossfeld,* Chem. Weekblad **20,** 39 (C. 1923 IV, 488).
31. A. B. W. Ref. Chem. News **90,** 248 (1904).

32. *Utz,* Oesterr. Chem. Ztg. **7,** 510 (1904).
33. *R. Mellet* und *E. Junker,* Schweiz. Apoth. Ztg. **62,** 629 u. 647 (1924).
34. *J. T. Dobbins* und *W. M. Mebane,* Am. Soc. **52,** 1469 (1930).
35. *Ch. A. Peters,* Z. anorg. Ch. **29,** 145 (1902).
36. *K. K. Järvinen,* Z. analyt. Ch. **43,** 559 (1904).
37. *L. W. Winkler,* Z. angew. Ch. **31,** 187 (1918).
38. *A. Vürtheim* und *C. van Bers,* Chem. Weekblad **19,** 450 (C. 1923 II, 605).
39. *O. Brunck,* Z. analyt. Ch. **45,** 77 (1906).
40. *A. Souchay,* Z. analyt. Ch. **10,** 323 (1871).
41. *R. Fresenius,* Z. analyt. Ch. **10,** 326 (1871).
42. *E. Moles* und *D. Villamil,* Anales soc. espanola Fis. Quim. **22,** 174 (C. 1924 III, 615).
43. *D. Villamil,* Anales soc. espanola Fis. Quim. **22,** 264 (C. 1924 IV, 2190).
44. *H. H. Willard* und *A. W. Boldyreff,* Am. Soc. **52,** 1888 (1930).
45. *J. Johnston,* Am. Soc. **32,** 938 (1910).
46. *O. L. Erdmann* und *R. F. Marchand,* J. pr. **50,** 237 (1850).
47. *Bradley* und *Foote,* Am. Soc. **48,** 676 (1926).
48. *O. Brunner,* Z. analyt. Ch. **94,** 81 (1933).
49. *A. A. Wassiljew* und *A. K. Sinkowskaja,* Z. analyt. Ch. **89,** 262 (1932).
50. *Schwalb,* Über die elektrische Glühbehandlung analytischer Niederschläge. Diss. Stuttgart 1932.
51. *F. Hundeshagen,* Chem. Ztg. **18,** 503 (1894).
52. *P. L. Hibbard,* Ind. Eng. Chem. **5,** 998 (1913).
53. *S. S. Miholic,* Chem. Soc. 1930, 200.
54. *H. Basset,* Z. anorg. Ch. **59,** 1 (1908).
55. *H. Basset,* Z. anorg. Ch. **53,** 34 und 49 (1907).
56. *H. Daneel* und *K. W. Fröhlich,* Z. anorg. Ch. **188,** 14 (1930).
57. *Cameron, Seidell, Hurst* und *Bell,* Am. Soc. **26,** 885 u. 1454 (1904).
58. *Cameron, Seidell, Hurst* und *Bell,* Am. Soc. **27,** 1503 u. 1512 (1905).
59. *K. Buch,* Z. anorg. Ch. **52,** 325 (1907).
60. *A. Suchier,* Analysenmethoden der Düngemittel (1931).
61. *A. Herzfeld* und *G. Feuerlein,* Z. analyt. Ch. **20,** 191 (1881).
62. *A. Grupe* und *B. Tollens,* B. **13,** 1267 (1880).
63. *K. D. Jacob, L. F. Rader, H. L. Marshall* und *C. B. Beeson,* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **4,** 23 (1932).