

welche mit dem Hauptrohre h in Verbindung stehen. Letzteres, mit einem Wärmeschutzmittel überzogen, führt in den Canal i , von dem aus die Trockenvorrichtungen D mit heißer Luft versehen werden. Man bringt in jener Fabrik die Temperatur der Heissluft auf 100°, kann dieselbe aber natürlich durch Regelung der Geschwindigkeit des Windflügels mehr oder weniger hoch (bis auf 135°) bringen. Die durch d in die Gloverthürme C eintretenden Röstgase sind noch immer heiss genug, um darin alle gewöhnlichen Concentrations- und Denitrirungswirkungen ausüben zu können. Während aber früher die Säure unten mit 140° abfloss, ist ihre Temperatur jetzt nur noch 115 bis 120°, sie braucht also für den Gay-Lussac weniger gekühlt zu werden, und ist die Haltbarkeit der Thürme entsprechend ganz bedeutend gestiegen. Dabei ist aber zugleich

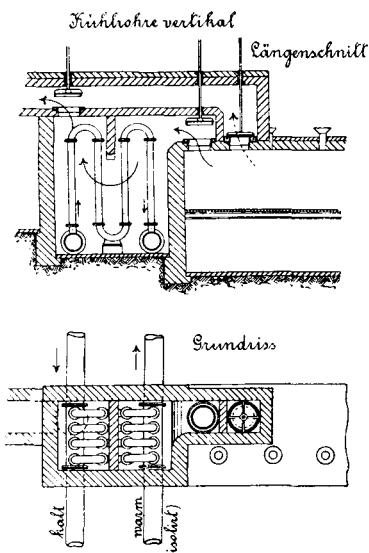


Fig. 118 und 119.

eine Ersparnis an Kohlen beim Betrieb der Trockenvorrichtung, im Betrage von 5000 k täglich eingetreten, und trocknet man jetzt mit reiner Luft statt wie früher mit Rauchgasen, was der Waare sehr zuträglich ist.

Die Einrichtung Fig. 118 und 119, welche ein System von senkrechten Kühlrohren zeigt, ist ohne weitere Erklärung verständlich. Dieses System ist jedoch nicht so sehr zu empfehlen, wie das horizontale, bei welchem die Zugrichtung dieselbe wie sonst bleibt und daher keinerlei Betriebsstörung eintritt.

Es ist gewiss mit Freuden zu begrüssen, dass hier wiederum „des Feuers Macht“ aus schädlichen in nützliche Bahnen gelenkt worden ist — eine Richtung in welcher in der chemischen Industrie noch so mancher Fortschritt möglich ist.

Beiträge zur Löslichkeit phosphorsäure-ärmerer Thomasschlacken.

Von

Edmund Jensch.

Dem geschäftlichen Aufschwunge entsprechend, hat in jüngster Zeit auf fast allen wirthschaftlichen Gebieten eine Preissteigerung der Rohstoffe stattgefunden, so auch bei den künstlichen Düngemitteln, z. B. bei der sog. Thomasschlacke. Obgleich gerade hier aus wissenschaftlich-technischen Gründen schon seit langer Zeit eine Preiserhöhung zu erwarten war, (zumal u. a. die Ansprüche an die Mehlfeinheit von ursprünglich 66 Proc. mit 0,25 mm Siebweite auf mindestens 75 Proc. von 0,15 mm Siebweite, also auf das 1½fache gestiegen waren), so hat doch Prof. Holdefleiss den eingetretenen Preisaufschlag benutzt, um am 26. Februar d. J. in einer Sitzung des Breslauer Landwirthschaftlichen Vereins ein absprechendes Urtheil über dieses Düngemittel zu fällen. Nach dem „Landwirth“ (1889 No. 18 S. 107) äusserte er sich folgendermassen: „.... Die Thomasschlacke muss von unserer Düngerliste gestrichen werden, und das um so mehr, als die heut verkaufte Waare durch Vermischen mit fast werthlosen schottischen Schlacken nur noch mit 15 bis 16 Proc. Phosphorsäure zu haben ist — ein Gehalt, der trotz aller Feinheit nicht mehr ausreicht, um der Thomasschlacke einen Platz auf dem Düngermarkte einzuräumen. Ich betone es hiermit öffentlich nochmals: Die Preiserhöhung der Thomasschlacke ist absolut unberechtigt, und ehe sie nicht wieder ganz erheblich billiger wird, hat jeder Landwirth sich derselben zu enthalten.“ Beiläufig bemerkt, scheint Professor Holdefleiss seine Kenntniss über die Gründe der Preissteigerung aus Quellen geschöpft zu haben, welche mit den augenblicklich obwaltenden Verhältnissen nur mangelhaft vertraut gewesen sind, so dass sein Urtheil unzutreffend wurde — jedenfalls wäre es angezeigt gewesen, die befürchtete Untauglichkeit jener Schlackenmehle mit 15 bis 16 Proc. Phosphorsäure ziffermäßig zu beweisen, als sofort das Verdammungsurtheil über dieselben auszusprechen.

Danun ausserdem kurz zuvor Dr. Stutzer-Bonn in einem Aufsatze in der „Z. d. l. V. für Rheinpreussen“ (Landwirthsch. Post 1889 No. 9) ebenfalls die Beschaffenheit der Thomasphosphatmehle neuesten Ursprungs bemängelt, indem er der Ansicht zuzuneigen scheint, dass wegen gar zu sparsamer Be-

messung des Kalkzuschlages beim Entphosphorn nicht nur der Gehalt an Ätzkalk, welcher bekanntlich beim langsamen Ablöschen an der Luft durch Massenausdehnung das Zerfallen der Schlacke beschleunigt und die feinere Zertheilung befördert, so gering werden möchte, dass ein erheblicher Theil der Phosphorsäure nicht in dem als Düngestoff werthvollen Tetracalciumphosphat, sondern in dem schwerlöslichen Tricalciumphosphat auftreten könnte, so sah sich der Verfasser veranlasst, die Verbindungsformen der Phosphorsäure in reicherem und ärmeren Schlackenmehlen sowie die Menge des freien Kalkes in denselben einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, zumal noch häufig dem Ätzkalk des Phosphatmehles von praktischer wie wissenschaftlicher Seite eine Bedeutung beigemessen wird, die ihm nicht gebührt.

Was die angebliche Verminderung des Kalkzusatzes betrifft, so ist ja allerdings, vom Gesichtspunkte der Stahlerzeugung betrachtet, der Kalk ein Ballast, dessen Verriingerung dem Hüttenmann nur erwünscht sein kann.

Dessen ungeachtet ist die Annahme Dr. Stutzer's unzutreffend, denn der Thomasprocess kann ohne einen ganz bedeutenden Überschuss an Kalk gar nicht durchgeführt werden. Die Erfahrung hat gelehrt, dass das Kalkphosphat der Thomasschlacke bei vollkommener Entphosphorung des Eisens stets vierbasisch ist, und dass die Schlacke dann regelmässig noch — wenn auch in wechselnden Mengen — Ätzkalk enthält. Wird nur die theoretisch dem im Einsatz vorhandenen Phosphor als Tricalciumphosphat entsprechende Kalkmenge zugesetzt, so ist die Entphosphorung des Eisens unmöglich. Da das Silicium früher als der Phosphor verbrennt, so bemächtigt sich die bei der Verschlackung entstehende Kieselsäure natürlich eines Theiles des vorhandenen Kalkes, ehe der Phosphor oxydirt ist. Aber selbst wenn der Kalkzuschlag auch unter Berücksichtigung der Kieselsäure nur um deren theoretischen Anteil erhöht gewesen wäre, so würde eine Entphosphorung des Eisens dennoch nicht stattfinden. Das etwa sich bildende dreibasische Kalkphosphat würde bei so hoher Temperatur in Gegenwart metallischen Eisens sofort wieder rückverwandelt werden und der reducire Phosphor verbände sich mit demselben zu Eisenphosphoreten. Der Stahl wäre dann völlig unbrauchbar. Es sind daher in Rücksicht auf eine vollständige Entphosphorung die Betriebsingenieure der Thomashütten nur zu geneigt, im Kalkzusatz nicht zu sparen.

Für die Nothwendigkeit eines erheblichen Überschusses an Kalk spricht auch hier wieder die allbekannte Erfahrung, dass bei chemischen Proessen, welche in verhältnissmässig kurzer Zeit beendet sein sollen, ein grosser Überschuss des wirksamen Mittels vorhanden sein muss. In diesem Falle ist derselbe um so dringender erforderlich, als die Reaction in wenigen Minuten vollkommen durchgeführt werden muss.

Wenn nun häufiger Klage geführt wird über die Ungleichmässigkeit des Phosphorsäuregehaltes, der ja zuweilen von Charge zu Charge auffällige Schwankungen aufweist, so sei gleich an dieser Stelle bemerkt, dass aus Gründen der Stahltechnik oftmals ein Theil der zur Durchführung des Stahlprocesses nothwendigen Wärme durch Oxydation eines höheren Siliciumgehaltes herbeigeführt wird, wodurch der Kieselsäuregehalt der Schlacke steigt, der Gehalt an Phosphorsäure also herabgedrückt wird. In der Hauptsache aber sind wohl diese Schwankungen der Verwendung von Kalk mit wechselnden Silicatmengen zuzuschreiben. Es ist indess zu hoffen, dass mit den fortschreitenden Erfahrungen eine grössere Gleichmässigkeit der Schlacke, und im engen Zusammenhange damit, auch eine Werthsteigerung derselben erreichbar ist.

Für die Beurtheilung der Frage, ob und bis zu welchem Gehalte auch ärmere Thomasschlacken als Düngemittel noch verwendet werden können, wurde bei den im Nachfolgenden näher beschriebenen Versuchen einmal die Löslichkeit des in den unten bezeichneten Phosphatmehlen enthaltenen Tetracalciumphosphats in Citronensäure und deren neutralem Ammonsatz als Maassstab angenommen, da das Tricalciumphosphat von denselben nicht gelöst wird. Gleichzeitig fanden noch weitere vergleichende Untersuchungen statt in Bezug auf die Löslichkeit derselben Proben in Wein-, Essig- und Oxalsäure.

Ausserdem wurde die Löslichkeit der im Thomassphosphate enthaltenen Kalksilicate einer Prüfung unterworfen unter Anwendung derselben Lösungsmittel. — Die Untersuchungen erstreckten sich auf Schlackenmehle verschiedenen Ursprungs und verschiedenen Alters. Der Übersichtlichkeit halber wurde auch die Löslichkeit der podolischen Phosphorite und des Sommephosphats vergleichsweise festgestellt. Die Versuche wurden derart ausgeführt, dass je 1 g Einwage mit 150 cc des Lösungsmittels (Concentration 1 : 20) etwa 12 Stunden lang auf 50 bis 70° erwärmt wurde; alsdann wurde mit je 100 cc Wasser verdünnt und auf-

gekocht, der ungelöste Rückstand alsdann abfiltrirt, gegläut, und darauf auf gewöhnliche Weise zur Phosphorsäurebestimmung benutzt. Ausserdem fand in jedem einzelnen Falle bei Controlproben eine Gesamtanalyse dieses Rückstandes nach Behandlung mit organischen Säuren statt. Die Differenz in den einzelnen Bestandtheilen zwischen diesem Rückstande und dem ursprünglichen Materiale ergab, wieviel von den organischen Säuren gelöst worden war.

Als Versuchsproben gelangten zur Untersuchung:

A. Thomasschlacken.

a. Handelsmehle.

1. Stahlwerk	1885
2. Friedenshütte	1887
3. bei Morgenroth	1889
4. in Oberschlesien	1889
5. Königshütte	1886
6. Witkowitz-Mähren	1886 ¹⁾
7. Ebenda	1888
8. Teplitz	1887
9. Rheinland	1888
10. England	1889
11. Schottland	1889

b. Zerkleinerte Rohschlackenkrystalle.

12. Friedenshütte	1888	Blaue Nadeln.
13. Friedenshütte	1888	Braune Tafeln.
14. Kladno-Böhmen	1887	Grosse tafelförmige Krystalle.

B. Phosphorite.

15. Derashnia-Podolien	1886 ¹⁾
16. Sommebezirk	1888

Classificirung der verschiedenen Phosphatmehle nicht dienen können; betrug doch der in Citronensäure unlösliche Gehalt an Phosphorsäure in den reicherem, anstandslos in der Landwirthschaft benutzten Thomasschlacken 0,02 bis 0,13 Proc.; bei jenen ärmeren, vor deren Ankauf in jüngster Zeit, wie Eingangs erwähnt, Warnungsrufe ertönten, aber auch nur 0,04 bis 0,14 Proc. Die Löslichkeit in Oxalsäure zeigt eine ähnliche Übereinstimmung. Das Tetracalciumphosphat wird von dieser ebenfalls gelöst und nur ein geringer Rest bleibt, vielleicht als Tricalciumphosphat, im Rückstand ungelöst zurück; aber dieser unbedeutende Rest zeigt bei reichen wie armen Schlacken fast dieselben Schwankungen; denn diese betragen in ersteren 0,09 bis 0,26 Proc., in letzteren dagegen 0,08 bis 0,21 Proc. Bei den ausgelesenen Krystallen sind, wie von vornherein zu erwarten stand, die Löslichkeitsverhältnisse noch günstigere. Was die übrigen organischen Säuren der Versuchsreihen anbelangt, so ist die Einwirkung derselben auf das Phosphat der Thomasschlacke allerdings weit weniger nachdrücklich gewesen, immerhin ist aber hier eine annähernd gleichmässige Löslichkeit der verschiedenen Phosphate erkennbar. Es gaben wenigstens die hier erhaltenen Löslichkeitswerthe noch keinen Anlass, die ärmeren Schlacken ohne Ausnahme für untauglich zu landwirthschaftlichen Zwecken

Tabelle I. Analysen-Übersicht.

	Thomasschlacken											Krystalle				Phosphorite	
	Handelsmehle																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
P ₂ O ₅	18,21	19,64	18,03	16,26	13,23	16,86	12,41	20,32	16,28	14,83	15,18	36,40	24,81	27,10	38,20	35,29	
CaO	54,17	56,03	49,16	48,83	40,04	49,45	39,71	48,07	42,25	44,02	48,63	60,10	62,62	60,81	48,67	50,22	
MgO	3,88	3,11	2,46	3,52	1,10	1,26	0,84	0,25	0,44	4,17	3,21	—	—	0,96	—	3,20	
FeO	13,04	11,71	13,70	12,10	20,66	9,88	19,02	15,76	17,37	—	—	0,68	0,10	6,25	—	—	
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	5,96	—	—	—	—	26,06	18,39	—	—	1,03	1,72	2,46	
Al ₂ O ₃	2,20	1,70	2,25	3,49	1,11	2,17	2,88	3,76	—	—	—	0,13	0,62	—	—	—	
MnO	3,65	3,20	4,22	0,73	0,96	2,93	3,81	3,44	4,54	—	3,58	0,11	0,54	0,44	—	—	
S	0,40	0,32	?	—	0,44	0,61	0,02	0,34	—	0,52	0,44	—	—	—	—	—	
SO ₃	0,18	—	0,28	0,44	0,10	0,10	0,51	0,51	0,46	0,11	—	0,01	—	—	—	—	
SiO ₂	4,41	5,03	10,04	14,15	22,41	10,08	20,77	6,94	19,49	8,98	9,39	2,24	12,14	3,58	2,18	3,61	
CO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,33	2,97	—	
Organ.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,67	1,40	—	
	100,14	98,74	100,14	99,32	100,05	99,30	99,47	99,39	100,83	99,69	98,82	99,54	100,34	100,79	99,77	99,15	

Aus obiger Löslichkeitstabelle ist mithin ersichtlich, dass die Unterschiede in dem Verhalten der Phosphorsäure in reichen — über 18 Proc. haltigen — und armen Schlackenmehlen nur ganz unwesentliche sind, so geringfügige, dass die zu diesen Versuchen verwendeten Lösungsmittel zur

zu erklären; es ist — da die Löslichkeit dieser Phosphate in Citronensäure als Gradmesser ihrer Verwendbarkeit zu betrachten ist — vielmehr die angebliche Untauglichkeit dieser Düngemittel auf ein Vorurtheil zurückzuführen, welches bei näherer Beschäftigung mit denselben wohl von selbst schwinden wird.

Aber nicht die Phosphorsäure allein darf

¹⁾ Ber. deutsch. G. 1886 S. 3096.

Tabelle II. Löslichkeit in organischen Säuren: P_2O_5 .

Wie in obiger Tabelle, so sollen auch hier der Kürze halber die einzelnen Proben mit der vorgesetzten Nummer bezeichnet werden.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Ursprüngl. P_2O_5	18,21	19,64	18,03	16,26	13,23	16,86	12,41	20,32	16,28	14,83	15,18	36,40	24,81	27,10	38,20	35,29
a. Citronensäure	18,08	19,60	17,98	16,24	13,15	15,16	12,32	20,30	16,22	14,80	15,04	36,39	24,77	27,08	0,16	0,22
b. Weinsäure	3,96	4,27	3,91	3,84	2,22	3,63	3,02	6,41	2,87	2,45	2,23	6,49	5,06	5,97	0,02	0,03
c. Essigsäure	5,33	6,21	4,11	4,37	2,46	3,88	3,10	8,12	3,07	2,06	2,64	18,80	17,32	9,17	—	Sp.
d. Oxalsäure	18,11	19,52	17,94	16,05	13,06	16,70	12,23	20,06	16,20	14,73	15,06	36,37	24,80	27,03	Sp.	—
e. Neutr. Citrons. Ammon.	3,78	8,24	4,09	3,66	1,88	4,01	2,97	3,14	2,90	2,65	3,02	16,72	16,24	5,89	—	—
Von der Gesammt- P_2O_5 blieben also un- gelöst, dieselbe = 100 gesetzt %	a. 0,71	0,20	0,27	0,12	0,60	0,48	0,73	0,10	0,31	0,20	0,92	0,03	0,16	0,07	99,58	99,38
	b. 78,25	78,26	77,76	76,38	83,22	78,47	75,66	68,99	82,37	83,48	85,19	82,17	79,60	77,97	99,95	99,92
	c. 70,73	68,88	77,20	73,12	81,41	76,39	75,02	60,04	81,14	86,10	82,49	48,35	30,19	66,16	—	—
	d. 0,55	0,61	0,50	1,28	1,28	0,95	1,45	1,28	0,49	0,68	0,69	0,08	0,04	0,25	—	—
	e. 79,24	83,53	77,31	77,48	85,79	76,21	76,07	78,44	56,81	57,82	13,80	10,54	0,07	34,54	78,49	—

als Maassstab für die Brauchbarkeit der Schlackenmehle gelten. Denn da bekanntlich die Entkieselung des Roheisens beim Thomasprocess vor der Entphosphorung eintritt, so muss offenbar die soeben gebildete Kieselsäure sich mit dem Kalk zu einem Silicate vereinigen, ehe die Bildung des Phosphats erfolgt ist. Diese Silicate, welche zumeist stark basischer Natur sind, wenn auch ihre Zusammensetzung selbst bei gleichem Ursprunge häufig wechselt, zeichnen sich durch ihre leichte Löslichkeit in organischen Säuren aus, eine Eigenschaft, die den Silicatverbindungen der Naturphosphate (Phosphorite, Apatite u. dgl.) völlig abgesprochen werden muss. Es steht daher der höhere oder niedrigere Löslichkeitsgrad der Schlackenphosphorsäure in Wechselbeziehungen zu der Beschaffenheit des in dem Thomasphosphat enthaltenen Kalksilicates. Je höher nämlich der Siliciumgehalt des Silicates ist, um so höher ist auch der Procentsatz des z. B. in Weinsäure unlöslichen bez. schwerlöslichen Kalkphosphats (Tab. II). Weisen ferner die rohen Schlackenstücke ein vollkommen gleichartiges krystallinisches Gefüge auf d. h. fehlen die gelben oder weissen Ätzkalkknollen, wie solche nicht selten wahrzunehmen sind, so ist der Gehalt an freiem (Ätz-)Kalk ein äusserst verschwindender — seine Menge beträgt selten über 2 Proc. Je mehr derartige Kalkklümchen sich aber vorfinden, um so höher ist sein Gehalt daran. Naturgemäß kann aber letzterer, da er sich nicht in chemischem Zusammenhange mit dem Phosphat befindet, sondern nur als mechanische Beimischung, Verunreinigung, auftritt, auf die Bodenlöslichkeit der Phosphorsäure nicht von Einfluss sein; denn als Lösungsmittel wirken nur die Stoffe, welche die chemische Natur eines andern Körpers umzuwandeln vermögen. Es ist in Folge dessen in Verkennung der dem freien Kalk mangelnden Wirksamkeit diesem oftmals eine Bedeutung beigelegt worden,

welche ihm durchaus nicht gebührt. Es sind vielmehr die hochbasischen Kalksilicate der Thomasschlacke, denen die schnellere Löslichkeit der Phosphorsäure zu danken ist.

Aber noch ein anderer Bestandtheil des Thomasphosphats trägt ebenfalls zur Werthschätzung desselben bei, d. i. die Magnesia; dieselbe muss daher behufs endgültiger Beurtheilung der Schlacke ebenfalls in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden. Auch diese bildet mit der Phosphorsäure ein Tetraphosphat, dessen Löslichkeit jedoch, wie die Erfahrung gelehrt, diejenige des entsprechenden Kalksalzes erheblich übertrifft. Magnesiareiche Schlacken werden von organischen Säuren stets viel schneller gelöst, als die magnesiaarmen. Aus dem Verhalten der Mehle gegen Citronensäure ist auch zu folgern, dass die Magnesia vorwiegend an Phosphorsäure, nicht an Kieselsäure gebunden ist.

Durch Untersuchung des geglühten, in obig erwähnten organischen Verbindungen unlöslichen Rückstandes wurde ermittelt, wie viel Kieselsäure, Kalk und Magnesia in Lösung gegangen waren. Leider konnten die Arbeiten über die Löslichkeit des Eisens, Mangans und der Thonerde noch nicht zu Ende geführt werden. Durch Auslaugen mittels Zuckerlösung wurde außerdem gleichzeitig der Gehalt an Ätzkalk bestimmt. Es sei hier gleich vorausgeschickt, dass in den kalkhaltigen Zuckerlösungen Magnesia, soweit sie darauf untersucht wurden, mit Hülfe der üblichen Verfahren nie nachgewiesen werden konnte. Eisen und Mangan waren indess in denselben bis zu 2 Proc. enthalten; vermutlich hatte der Zucker eine Spaltung der lockeren Verbindungen Eisenoxydkalk und Manganoxydkalk hervorgerufen.

Da die Magnesia in dem Thomasphosphat also nicht unverbunden ist, so kann man sie — ohne Rücksicht darauf, ob sie sich als Silicat oder Phosphat dort vorfindet — bei

Berechnungen dem Kalk als gleichwertig (im agricultur-chemischen Sinne) zugesellen. Zieht man daher den im Zucker löslichen Kalk (vgl. Tabelle III) zuzüglich der Menge des theoretisch zur Bildung des vierbasischen Kalkphosphates erforderlichen Kalks (Verhältniss von P_2O_5 : Kalk in $Ca_4P_2O_9 = 1:1,577$) von der Gesamtsumme der Basen — Kalk und Magnesia — in jenen Stoffen ab, so erhält man ungefähr die Menge der Basen, welche sich mit Kieselsäure vereinigt hatten. Man ist auf diese Weise im Stande, für die gleichartige kry stallinische Schlackenmasse, nach Ausscheidung der als Veruureinigung anzusehenden Metalloxyde, soweit dies bei einen derartigen, in seiner Zusammensetzung so stark schwankenden Gemenge möglich ist, eine Formel aufzustellen, welche einen annähernden Überblick über diese Producte ge stattet.

Der Übersichtlichkeit halber finden sich die hierauf bezüglichen Angaben in Tabelle III zusammengestellt.

Nr. 8 lässt sich nicht deuten, zumal auch der Ätzkalkgehalt ungewöhnlich ist — so kann man hier eine annähernde Gleichmässigkeit beobachten. Aber auch in diesem Falle sprechen die Zahlen nicht zu Ungunsten der ärmeren Phosphate.

Dank der Liebenswürdigkeit der Friedenshütter Herren Betriebsingenieure, welche den Verfasser mit verschiedenen Schlackenproben aus einer Charge, zu verschiedenen Zeiten der Entphosphorung entnommen, versahen, war derselbe in den Stand gesetzt, die Beschaffenheit der Thomasschlacke in verschiedenen Zeiträumen ihrer Entstehung kennen zu lernen. Selbstverständlich war das Phosphat schon zu Beginn der Entphosphorung angesichts des alsdann noch sehr bedeutenden Kalküberschusses in Citronensäure vollkommen löslich — aber auch zu Ende des Processes trat kein Wechsel ein. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind einer späteren Veröffentlichung vorbe halten.

Endlich sei bei dieser Gelegenheit noch

Tabelle III. Übersicht der verschiedenartigen Kalkverbindungen (Proc.).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
CaO in $Ca_4P_2O_9$	28,72	30,97	28,43	25,64	20,86	26,59	19,57	32,04	25,67	23,39	23,94	57,40	39,13	42,74
CaO in Zucker löslich	3,61	1,09	3,56	0,77	0,44	2,86	2,03	6,36	1,62	1,16	2,23	0,29	0,35	0,43
Summa der beiden	32,33	32,06	31,99	26,21	21,30	29,45	21,60	38,40	27,29	24,55	26,17	57,69	39,48	43,17
Gesamt CaO + MgO	58,05	59,14	51,62	52,35	41,14	50,71	40,05	48,32	42,69	48,29	51,84	60,10	62,62	61,77
Also noch chemisch gebunden als Silicat	25,72	27,08	19,63	26,14	19,84	21,26	18,45	9,92	15,40	23,74	24,67	2,41	23,14	18,60
Es entsprachen % CaO der Formel:														
SiO ₂ + CaO	—	—	—	—	20,91	—	19,36	—	18,18	—	—	1,99	—	—
SiO ₂ + 1½ CaO	—	—	—	—	—	—	—	9,72	—	—	—	—	—	—
SiO ₂ + 2 CaO	—	—	18,37	26,40	—	18,80	—	—	—	—	—	—	22,74	—
SiO ₂ + 3 CaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25,14	26,28	—	—	—
SiO ₂ + 5½ CaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18,37
SiO ₂ + 6 CaO	24,72	28,14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle IV. Verhältniss zwischen Phosphorsäure und „Silicatkalk“.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
% P ₂ O ₅	18,21	19,64	18,03	16,26	13,23	16,86	12,41	20,32	16,28	14,83	15,18
% CaO in SiO ₂ + x CaO	25,72	27,08	19,63	26,14	19,84	21,26	18,45	9,92	15,40	23,74	24,67
wenn P ₂ O ₅ = 100	141,2	138,4	108,9	160,8	150,0	126,1	148,7	48,8	94,6	160,0	162,5

Es ergibt sich daraus wiederum, dass von einer einheitlichen Zusammensetzung des Phosphatmehles — selbst bei Proben gleicher Herkunft — nicht die Rede ist. Eine befriedigende Erklärung dieser Erscheinung ist durch theoretische Betrachtungen allein nicht zu geben — nur jemand, welcher mit den Betriebsverhältnissen der einzelnen Werke selbst in allen Kleinigkeiten bekannt, wäre zu einer Deutung im Stande.

Tabelle IV zeigt ferner das Verhältniss zwischen Phosphorsäure und dem aus den Differenzen ermittelten Kalkgehalt der Thomasschlackensilicate. Sieht man von den Proben Nr. 3 und 9 beim Vergleiche ab —

auf den Schluss des Decemberberichtes 1888 der staatlichen landwirthschaftlichen Versuchsstation zu Gembloux-Belgien Bezug genommen. Prof. Petermann regt darin die Ausbeutung der kalkreichen belgischen Rohphosphate an, indem er erwartet, dass, falls dieselben billig und bei genügend hoher Temperatur in Gemeinschaft mit Kalkstein gebrannt werden könnten, die Assimilirbarkeit der Phosphate erheblich beschleunigt, ihre Überführung in Superphosphat also erspart würde. Dem gegenüber sei bemerkt, dass Verfasser bereits im Herbste 1886 (vgl. Ber. deutsch. G. 1886 S. 3093) einen ähnlichen Versuch mit podolischen, kieselsäurearmen Phosphoriten anstellte. Die Er-

hitzung mit gebranntem Marmor erfolgte im Sefströmgebläse — möglicherweise war der damals erreichte Wärmegrad zu niedrig — sicher war die Löslichkeit der gesinterten Masse in organischen Salzen zu gering, als dass man einen praktischen Erfolg in Aussicht stellen konnte. Andrerseits waren aber die Ergebnisse auch nicht so entmuthigend, um diese Umwandlung als kaum durchführbar zu betrachten.

Obwohl diese wenigen, oben beschriebenen Versuche eine so wichtige Frage wie die Eingangs besprochene über die Brauchbarkeit oder Unbrauchbarkeit der geringhaltigen Thomasschlacken noch nicht zu klären vermag, so hofft der Verfasser doch, hiermit den Anstoss zu vielseitigen Arbeiten auf diesem bisher noch wenig betretenen Gebiete veranlasst zu haben.

Rosamundehütte, im April 1889.

Ein neuer Auslaugeapparat für continuirlichen Betrieb.

Von

A. Ungerer.

Es sind zwar schon sehr viele Auslaugeapparate ersonnen und beschrieben worden, bei den meisten wird aber das Lösungsmittel fortwährend von dem Auszug abdestillirt und nach der Verflüssigung wieder aufs Neue zur Auslaugung verwendet. In den Fällen jedoch, wo es sich darum handelt, auch mehr oder weniger flüchtige Stoffe zu gewinnen, welche manchmal durch die Destillation oder durch die Erwärmung sich theilweise zersetzen, kann dieses Verfahren nicht angewendet werden. Für diese Zwecke, z. B. bei der Auslaugung von Gewürzen, Parfümen u. dgl., wo es sich um Gewinnung von Extracten oder Tincturen von möglichster Concentration ohne Abdampfung handelt, benutze ich den nachstehend beschriebenen Apparat, der die Vortheile einer Real'schen Presse mit einer Diffusionsbatterie, welche er in einfacher Form darstellt, verbindet. Der Apparat besteht aus einer Anzahl cylindrischer Glasgefäße *a b* (Fig. 120), welche oben eine weite Mündung haben und nach unten in eine Röhre auslaufen, welche durch einen Hahn abgeschlossen werden kann. Die obere Öffnung ist mit einem Stöpsel aus Kork oder Kautschuk geschlossen, welcher mittels einer Messingfassung *e* durch Bajonettschluss festgehalten wird. Der Stöpsel ist durchbohrt, so dass er das untere Ende eines gleichen Glasgefäßes aufnehmen kann.

Beim Gebrauch werden mehrere (6 bis 12) solche Gefäße mit den auszuziehenden Stoffen gefüllt, nachdem unten etwas Baumwolle oder Asbest eingebracht ist, um Verstopfung der Röhre zu verhindern und dann, wie es aus der Abbildung ersichtlich ist, auf einander gesteckt, so dass solche unter sich luftdicht verbunden sind und eine Säule bilden, welche an einem Gestell befestigt ist, welches jedem einzelnen Gefäß eine geeignete Unterstützung bietet. Das Gestell besteht aus einem an der Wand befestigten Brett oder einer freistehenden Säule, welche in geeigneten Zwischenräumen je 2 Zapfen hat, die so weit von einander abstehen, dass

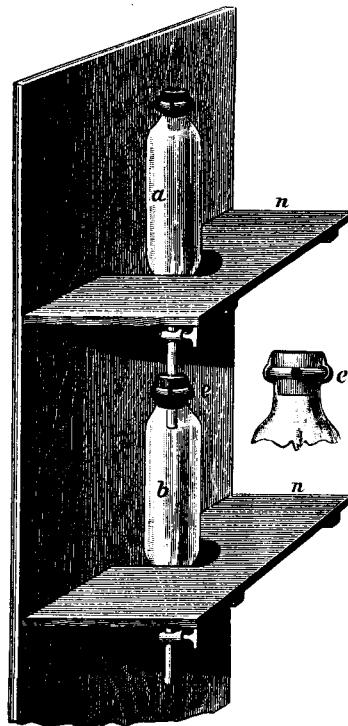


Fig. 120.

die Gläser bequem dazwischen durchgehen; auf diesen Zapfen ruht ein Brettchen mit einem hufeisenförmigen nach hinten offenen Ausschnitt, durch welchen die Röhre des Glases durchgeht und dieses sicher unterstützt ist. Es lassen sich so leicht eine grössere Anzahl Gläser aufeinander stellen.

Beim Füllen der Gefäße ist auf ein etwaiges Aufquellen oder Schrumpfen der Stoffe Rücksicht zu nehmen.

Man lässt nun das Lösungsmittel auf den Inhalt des obersten Gefäßes laufen; entweder direct oder um den Druck noch mehr zu erhöhen durch eine aufgesetzte lange Röhre, wie bei einer Real'schen Presse. Die Flüssigkeit durchdringt die auszuziehenden Stoffe und läuft von einem