

Zur Aluminiumbestimmung im Ferroaluminium.

Von

Ed. Donath.

Vor Kurzem hat F. Regelsberger in dieser Zeitschrift (1891, 442) ausführliche Mittheilungen zur Werthbestimmung des Aluminiums und seiner Legirungen veröffentlicht und eine Methode zur directen Bestimmung des Aluminiums neben Eisen beschrieben und empfohlen, welche er „Cyankaliummethode“ nennt und die, wie er später fand, in ihren Grundzügen auf die Angaben von C. Mohr (Mohr-Classen, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode, VI. Aufl., 773) zurückzuführen ist. Dem gegenüber muss ich hier bemerken, dass ich i. J. 1880 diese Methode eingehend untersucht und (Monat. Chem. 1880, 785) beschrieben habe. Nachdem die erhaltenen Resultate bei grösserem Überwiegen des Eisenoxydes nicht sehr befriedigend waren und diese directe Methode nicht immer verlässlich glatt verläuft, habe ich dieselbe seinerzeit nicht weiter praktisch verworther, selbst in Fällen, wo, wie bei Bauxiten und Thonen, die Verhältnisse zwischen Thonerde und Eisenoxyd für diese Methode günstiger sind; die Ferroaluminiumlegirungen waren damals (1880) überhaupt noch nicht in die Technik eingeführt. Als mir die ersten Fabrikate dieser Art, von der Neuhauser Fabrik, zur Untersuchung vorlagen, habe ich diese Cyankaliummethode¹⁾ auch nebst anderen anzuwenden gesucht, jedoch keine befriedigenden Erfolge erzielt und zwar theils aus obigen, in meiner citirten Abhandlung ausführlicher angegebenen Gründen, theils aus den von Regelsberger selbst im weiteren Verlaufe seiner Mittheilungen angeführten Übelständen, welche vorzugsweise in den Verunreinigungen des in erheblichen Mengen anzuwendenden Cyankaliums (50 bis 70 g) liegen, auch ist das Arbeiten mit kochenden Cyanammoniumlösungen durchaus kein angenehmes. Die von Regelsberger angewendeten Reductionsmittel: Bisulfit oder blanker Eisendraht sind weniger zweckmässig; Bisulfit wirkt zu wenig rasch und durch Eisendraht bringt man wieder unnützerweise noch mehr Eisen in die Lösung. Durch das von mir als Reductionsmittel angewandte Natrium-

thiosulfat wird eine schwach saure Eisenoxydlösung sehr rasch reducirt; die bei Einhaltung der richtigen Verhältnisse stets geringen Mengen des sich hierbei opalisirend ausscheidenden Schwefels sind von gar keinem Nachtheil für die folgenden Operationen.

Die Cyankaliummethode wird jedoch auch für kleine Aluminiumgehalte viel brauchbarer, wenn man die gesammte Thonerde mit einem Theil des Eisens herausfällt und in der Lösung dieses Niederschlages, in der beide Metalle dann in einem viel günstigeren Verhältnisse enthalten sind, nach der von Regelsberger beschriebenen Abänderung oder in der ursprünglich von mir beschriebenen Durchführung die directe Bestimmung der Thonerde vornimmt.

Ich bin eben daran, die üblichen älteren und die neuestens erst vorgeschlagenen Methoden der Aluminium- und Eisentrennung in meinem Laboratorium speciell auf ihre Anwendbarkeit bei der Analyse von Stahl und Ferroaluminium prüfen zu lassen und werde darüber in Bälde eingehender berichten.

Brünn im December 1891.

Bildung und Verhalten basischer Calciumphosphate und ihre Beziehungen zur Thomasschlacke.

Von

Dr. Otto Foerster.

Das allgemeine Interesse nicht allein, welches die Thomasschlacke seit ihrem Auftreten aus naheliegenden praktischen Gründen rege erhält, sondern auch die Bereicherung, welche die Chemie der Phosphorsäure und ihrer Salze durch die Entdeckung des wirksamen Bestandtheiles der basischen Converter Schlacken, des Tetracalciumphosphats, erfahren hat, werden den Versuch gerechtfertigt erscheinen lassen, in den folgenden Zeilen einen Beitrag zur Erweiterung des Materials für die Kenntniss und Beurtheilung der Schlacken zu geben. Zur Erleichterung der Orientirung erscheint es mir auch für den mit dem Gegenstande Vertrauteren nicht überflüssig, auf die bisher gemachten Beobachtungen, wenn auch nur ganz kurz, einzugehen.

Die Kenntniss des Tetracalciumphosphats¹⁾ führte sehr bald zur Entdeckung

¹⁾ Das von Regelsberger eingeschlagene Verfahren ist mit Rücksicht auf den grossen Eisengehalt und den fast stets vorhandenen Mangangehalt etwas abweichend von dem meinigen, in den Principien aber gleich.

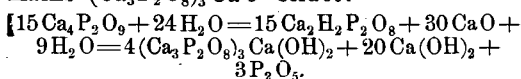
¹⁾ Vgl. Hilgenstock (Stahl und Eisen 1883, 498; 1887, 557), Groddeck und Broeckmann

der freien Octohydroxylphosphorsäure durch A. Joly²⁾, welche dadurch ganz besonderes Interesse gewinnt, dass mit ihr das vierte der fünf der Theorie nach möglichen Hydrate des Phosphorsäureanhydrids bekannt wurde, an welchem zuerst die Theorie der mehrbasischen Säuren klar entwickelt und die Existenz verschiedener Hydrate eines Anhydrids festgestellt wurde. Diese Entdeckung wird ohne Zweifel Veranlassung zu Versuchen geben, nicht nur die Perhydroxylphosphorsäure, $P_2(OH)_{10}$, sondern auch die noch unbekannten Hydrate anderer Säuren bez. deren Salze herzustellen. Meine Versuche, das theoretisch mögliche Pentacalciumphosphat, $Ca_5P_2O_{10}$, zu erhalten, führten zu keinem Resultat.

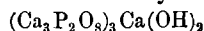
Obgleich die basischen Salze nach den neueren Anschauungen sich von solchen Säurehydraten ableiten lassen, und obwohl die Mineralogie schon längst Salze der Octohydroxylphosphorsäure kannte, aber wohl nicht als solche auffasste³⁾, und im Isoklas das Tetracalciumphosphat selbst einen Vertreter hatte, erregte die Behauptung der Existenz dieser Verbindung doch vielfach Zweifel. Dass die Phosphorsäure basische Calciumsalze zu bilden fähig sei, war indessen schon weit früher behauptet worden, so z. B. von F. Wibel⁴⁾, welcher eine Verbindung $(Ca_3P_2O_8)_4CaO$ beschreibt, und von R. Warington⁵⁾, welcher aus Tricalciumphosphat durch anhaltendes Kochen mit Wasser eine Verbindung $(Ca_3P_2O_8)_3Ca(OH)_2$ erhielt. Auch noch andere basische Salze glaubte man beobachtet zu haben, z. B., $(Ca_3P_2O_8)_5CaO$; indess sind derartige Verbindungen, wie auch die oben angeführte, von Wibel angegebene, als Gemische von Tricalciumphosphat mit Tetracalciumphosphat oder der apatitartigen Verbindung $(Ca_3P_2O_8)_3CaO$ bez. mit ungebundenem Calciumoxyd zu betrachten. Ueber das Bestreben der Calciumphosphate, in basische Salze überzugehen, und über die Bedingungen, unter denen dieses geschieht, habe auch ich eine Reihe von Versuchen angestellt.

Es ist längst bekannt, dass heisse Lösungen von kohlensaurem Kalium oder Natrium dem Tricalciumphosphat die Phosphorsäure theilweise entziehen und dass auch beim Glühen des Phosphats mit jenen Salzen

Zersetzung stattfindet. Dass Ätzalkalien ähnlich wirken müssen, liegt auf der Hand, da dieselben ja auch anderen Calciumsalzen die Säure entziehen. Da hierbei in letzterem Falle kein CaO in Lösung geht, so liegt die Vermuthung nahe, dass basische Phosphate entstehen. Wendet man nicht zu concentrirte Laugen an, so finden sich im Rückstande Calciumoxyd und Phosphorsäure fast stets im Verhältniss von 10 Mol. : 3 Mol. und nur dann in anderem Verhältniss, wenn die Einwirkung der Lauge eine unvollständige oder wenn die Lauge sehr concentrirt war, in welchem Falle die Menge der entziehbaren Phosphorsäure grösser ist. Aus diesem Verhältniss leitet sich die schon von Warington (a. a. O.) angegebene Formel $(Ca_3P_2O_8)_3Ca(OH)_2$ bez. $(Ca_3P_2O_8)_3CaO$ ab. Mono-, Di-, Tri- und Pyrocalciumphosphat $(Ca_3P_2O_8)$ geglüht sowie ungeglüht) in der gleichen Weise behandelt, ergaben bei mehrfachen Versuchen dieselbe Verbindung. Bei längerem Kochen mit sehr starker Lauge konnte soviel Phosphorsäure entzogen werden, dass im Rückstande auf 4 Mol. Calciumoxyd 1 Mol. Phosphorsäure verblieb. Die Verbindung $(Ca_3P_2O_8)_3CaO$, durch Glühen von Di- oder Tricalciumphosphat mit Calciumhydroxyd oder Calciumcarbonat hergestellt, blieb mit verdünnter Lauge gekocht unverändert und lieferte mit sehr concentrirter Lauge ebenfalls einen Rückstand von 4 Mol. Calciumoxyd und 1 Mol. Phosphorsäure. Dem durch sehr starkes Glühen von Di- oder Tricalciumphosphat mit der nöthigen Menge Kalk hergestellten Tetracalciumphosphat und Thomasschlacken konnte die Phosphorsäure leichter und vollständiger entzogen werden, so dass der Rückstand 5 Mol. Calciumoxyd auf 1 Mol. Phosphorsäure enthielt. Dieses abweichende Verhalten erklärt sich wohl aus der weiter unten näher zu erörternden Neigung des Tetracalciumphosphats, in Dicalciumphosphat überzugehen, welches seinerseits mit einem Theil des abgespaltenen Kalks $(Ca_3P_2O_8)_3CaO$ bildet:



Einem Rückstande von dieser Zusammensetzung konnte auch durch lange anhaltendes Kochen mit verdünnter Lauge keine Phosphorsäure mehr entzogen werden. Durch Zuckerlösung konnte solchen Zersetzungsproducten von Di- oder Tricalciumphosphat kein Kalk entzogen werden, woraus sich ergibt, dass das Calciumhydroxyd in



chemisch gebunden ist, obwohl diese Verbindung, so lange sie Wasser chemisch ge-

(das. 1884, 41), J. E. Stead und C. H. Ridsdale (Chem. Soc. 1887, 601), H. Otto (Chemzg. 1887, 255), E. Jensch (Ber. deutsch. G. 19, 3093).

²⁾ C. r. 100, 447.

³⁾ z. B. im Triplit $Mn_4P_2O_9 + Fe_4P_2O_9$.

⁴⁾ Ber. deutsch. G. 7, 220; vgl. auch J. pract. Ch. [N. F.] 9, 113.

⁵⁾ Chem. Soc. [2] 11, 983.

bunden hält, in Citronensäure vollkommen löslich ist. Durch Trocknen bei hohen Temperaturen wird sie theilweise, durch Glühen nahezu ganz unlöslich, indem sich die wasserfreie Verbindung bildet. Diese letztere Verbindung entsteht auch aus den anderen kalkreicheren Rückständen bei mässiger (Gebläse-) Glühhitze; bei der Erweichungstemperatur des Schmiedeeisens bildet sich aber Tetracalciumphosphat, auch wenn die vorhandene Kalkmenge zur Umwandlung der ganzen Masse in diese Verbindung nicht ausreicht; in diesem Falle entsteht ein Gemenge von Tri- und Tetracalciumphosphat mit $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$. Die kalkreicheren Zersetzungsproducte der Calciumphosphate scheinen ihrem ganzen Verhalten nach keine chemischen Verbindungen, sondern Gemische jenes $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit unverbundenem Calciumhydroxyd zu sein.

Weit leichter und vollständiger als durch Laugen kann die Phosphorsäure den Calciumphosphaten durch schmelzende Alkalien entzogen werden. Indess ist die energischere Wirkung in diesem Falle wohl nicht ausschliesslich der wasserfreien Form der Alkalihydrate und der höheren Temperatur, sondern auch der Mitwirkung der Kohlensäure zuzuschreiben, welche bei allen von mir angestellten Versuchen freien Zutritt von der Feuerung zum schmelzenden Alkali hatte und sich in den in Wasser unlöslichen Schmelzproducten in reichlicher Menge vorfand. Aus meinen Versuchen geht hervor, dass den Calciumphosphaten durch wiederholtes und anhaltendes Schmelzen mit Alkalien allmählich sämmtliche Phosphorsäure entzogen werden kann. Alle Phosphate gaben hierbei eine dünnflüssige, durchsichtige Schmelze, die beim Erstarren undurchsichtig wurde und beim Auflösen in Wasser einen Rückstand hinterliess, der allen Kalk und einen Theil der Phosphorsäure der angewandten Phosphate enthielt. Der grösste Theil des nicht als Tricalciumphosphat berechenbaren Kalks war hierin stets an Kohlensäure gebunden. Nach Abzug des in Zuckerlösung löslichen und an Kohlensäure gebundenen Kalks blieb nicht $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$, sondern Tricalciumphosphat übrig. Der Vorgang ist hier also offenbar ein ganz anderer als bei Einwirkung von Laugen. Sehr wahrscheinlich findet eine vollständige Zersetzung der Calciumphosphate und beim Erkalten und Auflösen der Schmelze theilweise Rückbildung von Tricalciumphosphat statt.

Um zu erkennen, welche Verbindungen in diesen und den später anzuführenden Fällen entstanden waren, wurden die Producte folgendermaassen behandelt.

1. Mit kohlensaurem Ammon geglüht.
2. In Wasser suspendirt und längere Zeit Kohlensäure eingeleitet; in beiden Fällen wurde der an Kohlensäure gebundene Kalk in Abzug gebracht.
3. Der in Zuckerlösung lösliche Kalk wurde bestimmt und in Abzug gebracht.
4. Mit zur Lösung unzureichenden Mengen verdünnter Essigsäure behandelt.
5. Mit 100 Th. einer 5proc. Citronensäure etwa 10 Stunden lang bei 40 bis 60° behandelt. In den beiden letzteren Fällen wurde die Menge und Zusammensetzung des etwa ungelösten Rückstandes festgestellt. Hier mag gleich erwähnt werden, dass die in Citronensäure unlöslichen Rückstände der Calciumphosphate fast stets aus $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$ bestanden.

Ähnliche Producte wie durch Einwirkung von Laugen konnten durch Glühen getrockneter Mischungen von wässriger Phosphorsäure, Mono-, Di- oder Tricalciumphosphat mit soviel überschüssigem Kalk in Form von Ätzkalk, Calciumoxydhydrat oder kohlensaurem Calcium, als zur Bildung basischer Salze erforderlich war, erhalten werden. Hierbei ist von der Höhe der zur Wirkung kommenden Temperatur sowie von der Dauer ihrer Wirkung, wie schon angedeutet, der Grad der Vollständigkeit der Vereinigung des überschüssigen Kalks mit dem zunächst gebildeten oder schon vorhandenen Tricalciumphosphat abhängig.

Die Gemische wurden geglüht 1. mehrere Tage lang in einem Töpferofen, 2. in einem gut ziehenden, mit einem Gemenge von Holzkohle und Koks beschickten Windofen mehrere Stunden, 3. bei einer zweistündig wirkenden Temperatur, welche Schmiedeeisen zwar nicht in Fluss bringt, aber so stark erweicht, dass es seine Form verliert.

Die unter 1 und 2 bezeichneten Temperaturen bewirkten ein starkes Schwinden der Masse und lieferten zusammengebackte aber nicht gesinterte, leicht zerreibliche Producte, während bei den höchsten zur Wirkung kommenden Temperaturen stark gesinterte, theilweise geschmolzene, stellenweise deutlich krystallinische Massen von geringer Härte entstanden. Aus dem chemischen Verhalten der unter diesen verschiedenen Temperaturverhältnissen dargestellten Präparate ergab sich, dass nur in dem letzten Falle regelmässig und bei der Behandlung im Windofen nur zuweilen eine wesentliche Bildung von Tetracalciumphosphat stattgefunden hatte, während in den ersten beiden Fällen der grösste Theil des Tricalciumphosphats mit dem überschüssigen Kalk sich zu $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$ vereinigt hatte. Wenn die Sättigung der Phosphorsäure mit Kalk nur bis zu diesem Grade

fortgeschritten war, zeigten die Präparate insofern ein nach dem oben über diese Verbindung Gesagten nicht mehr auffälliges, von dem der anderen Calciumphosphate abweichendes Verhalten, als ihnen durch kochende Laugen höchstens Spuren von Phosphorsäure entzogen werden konnten. Beim Erhitzen mit kohlenurem Ammon nahmen diese Präparate, wie auch das Verhältniss des Kalks zur Phosphorsäure sein mochte, soviel Kohlensäure auf, dass nach Abzug des hierdurch gebundenen Kalks die Verbindung $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$ übrig blieb. Anders verhielten sie sich gegen längere Zeit gleichzeitig mit Wasser einwirkende freie Kohlensäure, von der sie soviel aufnehmen, dass Tricalciumphosphat zurückbleibt. Vielleicht entsteht hierbei die als mineralischer Hauptbestandtheil der Knochen angesehene apatitartige Verbindung von Tricalciumphosphat mit Calciumcarbonat $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaCO}_3^{6)}$. Von Tricalciumphosphat unterscheidet sich $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$ dadurch, dass es von Essigsäure viel schwieriger angegriffen und durch 5proc. Citronensäure bei 40 bis 60° wenig verändert wird.

Ganz anders verhielten sich die Proben, wenn sie den höchsten Hitzegraden ausgesetzt waren. Zwar ist mir die Herstellung von reinem, in Citronensäure vollkommen löslichem Tetracalciumphosphat nie ganz gelungen, wahrscheinlich, weil die Mischungen nie vollkommen in Fluss und ihre Bestandtheile daher nicht allseitig in Berührung kamen, doch war in allen Fällen die Menge des gebildeten Tetracalciumphosphats weit vorwiegend und genügend, um mit Berücksichtigung der Verunreinigungen daran die charakteristischen Eigenschaften dieser Verbindung auch in seiner Wirkung als Düngemittel unzweifelhaft erkennen zu können. Wenn man von dem Gehalt an $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$ absieht, welches stets einen Bestandtheil dieser Präparate bildete, so konnten dieselben als Tetracalciumphosphat betrachtet werden, da der in Citronensäure lösliche Theil derselben diese Zusammensetzung hatte. An kochende Lauge gaben sie, wie schon bemerkt, erhebliche Mengen von Phosphorsäure ab, durch längere Einwirkung von Kohlensäure und Wasser wurden sie nicht verändert, soweit sie davon nicht gelöst wurden, durch verdünnte Essigsäure gingen sie leicht und vollständig in Dicalciumphosphat über und enthielten keinen in Zuckerlösung löslichen Kalk. Mit dem so darge-

stellten Tetracalciumphosphat und verschiedenen Thomasschlacken wurden einige weitere vergleichende Versuche zu dem Zweck vorgenommen, über den Grund und die Verhütung gewisser an den letzteren zuweilen bemerkbarer Mängel Ermittlungen anzustellen. Zur Vervollständigung des Materials mögen zunächst die von anderer Seite bisher gemachten Erfahrungen und Beobachtungen kurze Berücksichtigung finden.

Die Existenz des Tetracalciumphosphats ist Anfangs nicht allein mehrfach in Abrede gestellt und als wesentlicher Bestandtheil der Thomasschlacke Tricalciumphosphat angenommen worden; nicht nur wurde der Gehalt derselben an Eisen- und Manganoxydul, sowie an Schwefelverbindungen, hauptsächlich aber die geringe Zersetzbarkeit der Silicate als ein Hinderniss für ihre directe Benutzung für die Landwirthschaft angesehen, sondern man verschloss sich auch mehrfach gegen die Erkenntniss, dass Thomasschlacke Tricalciumphosphat und solches enthaltende Materialien an Wirksamkeit als Düngemittel weit übertrifft. Freilich hielt man es im ersten Entwicklungsstadium der Behandlung und Anwendung der Schlacken auch für erforderlich, dieselben vor dem Mahlen durch die Einflüsse der Luft zerfallen zu lassen, während die spätere Erfahrung dieses Verfahren als nachtheilig verwarf. Daher ist es auch zu erklären, dass man die Phosphorsäure der Thomasschlacke Anfangs nur in der Form von Präcipitaten und Superphosphaten der Landwirthschaft nutzbar machen zu können glaubte⁷⁾. Auch fehlte es nicht an Versuchen, die Thomasschlacken auf analytischem Wege in Misscredit zu bringen. Gegenüber den Versuchen von M. A. v. Reis (Chemzg. 11, 933), nach welchen kohlenurehaltiges Wasser den Kalk, die Phosphorsäure und Kieselsäure der Schlacken mehr oder minder ersichtlich im Verhältnisse des Tetracalciumphosphats und des orthokieselsauren Calciums in Lösung bringt, nach welchen ferner Tetracalciumphosphat eine relativ 2—3 fach grössere Löslichkeit als Präcipitate von Di- und Tricalciumphosphat, die 7½fache der Knochenasche, die 14fache des Phosphorits zeigt, behauptete beispielsweise Bretschneider (Chemzg. 12, 358), dass Tricalciumphosphat (geglüht²⁾) die Thomasschlacke an Löslichkeit weitaus übertreffe und daher in viel höherem

⁶⁾ Vgl. Hoppe-Seyler (Arch. f. path. Anat. 24, 13), Aeby (J. pr. Chem. [2] 5, 308; 6, 169; 7, 37; 9, 469; 10, 408), Wibel (J. pr. Chem. [2] 9, 113; Ber. deutsch. G. 7, 555).

⁷⁾ z. B. das Präcipitat nach Scheibler und daraus bereitete Superphosphate (vgl. Z. deutsch. Ing. 1884, 207) oder die Zerlegung der Schlacken durch Chlormagnesium und schliessliche Überführung der Phosphorsäure in phosphorsaure Ammonmagnesia (vgl. D.R.P. No. 27 106).

Grade zur Pflanzenproduction geeignet sei. Nach Bretschneider müsste die Phosphorsäure der Thomasschlacke in eine andere chemische Form umgesetzt werden, wollte man dieselbe wirklich zum Nutzen der Landwirthschaft in den Handel bringen. So lange dieses nicht geschehe, sei sie trotz ihres geringen Preises für die Landwirthschaft viel zu theuer, weil werthlos. Dieses wurde, beiläufig bemerkt, zu einer Zeit behauptet (1888), als man sonst wohl schon ganz allgemein zu der Einsicht gelangt war, dass jedes Rütteln an der Lagerung des Phosphorsäuremolecüls in der Thomasschlacke zum Nachtheil für Producenten und Consumenten ausfallen musste. Über die Einwirkung von Kohlensäure und einigen anderen Lösungsmitteln auf verschiedene Calciumphosphate habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, die sich von den Reis'schen und Bretschneider'schen dadurch unterschieden, dass die Lösungsmittel in zur vollständigen Lösung unzureichenden Mengen angewendet wurden, und dass nicht die in Lösung gegangenen Bestandtheile berücksichtigt wurden, sondern vielmehr die Veränderungen festgestellt wurden, welche sich aus der Zusammensetzung der ungelösten Rückstände ergaben. Hierbei zeigte sich allerdings, dass Tricalciumphosphat durch Kohlensäure und Wasser theilweise in das Diphosphat und Carbonat zersetzt wird, während $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$ in $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaCO}_3$ überging, Tetracalciumphosphat aber unverändert blieb, wie auch von H. Otto (d. Z. 1887, 2, 207) versichert wird. Durch verdünnte Essigsäure wurde Tricalciumphosphat sehr langsam zur Hälfte in Diphosphat übergeführt, während $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$ zunächst nur das überschüssige Kalkmolecül abgab, Tetracalciumphosphat aber schnell und vollständig in Diphosphat überging. Gegen 5 proc. Citronensäure, die ja einen Maassstab für die Bodenlöslichkeit der Phosphorsäure geben soll, im Verhältniss von 100 cc auf 1 g Phosphat ca. 10 Stunden lang bei 40 bis 60° einwirkend, verhielten sich ungeglühtes Tricalciumphosphat und das Tetraphosphat gleich; sie gingen vollständig in Lösung. Geglühtes Triphosphat hinterliess einen Rückstand, der etwas mehr Kalk als das angewandte Präparat enthielt. $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$ wird durch Citronensäure fast nicht verändert.

Nachdem das Vorhandensein von Tetracalciumphosphat in der Thomasschlacke unzweifelhaft erwiesen war, wurde die Frage erörtert, ob ausser dem genannten noch andere Phosphate die Schlacke zusammensetzen. Hilgenstock sowie A. v. Groddeck und

Broockmann (a. a. O.) behaupteten, dass Tetracalcium und zwar in verschiedenen krystallographischen Modificationen die Thomasschlacke hauptsächlich zusammensetze. Hiergegen traten Bücking und Linck (Stahleisen 7, 245) auf, denen nicht nur das Auftreten mehrerer krystallographisch verschiedener Modificationen des Tetraphosphats auffällig, sondern auch die vorliegenden Analysen dieser verschiedenen Bestandtheile der Schlacken wegen beträchtlicher Differenzen zweifelhaft erschienen. Sie sonderten mit Hilfe Thoulet'scher Flüssigkeit und des Elektromagneten 3 Bestandtheile der Schlacke aus: 1. Hexagonale, farblose bis bräunliche Säulchen, $4\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{Ca}_3\text{SiO}_5$; 2. diamantglänzende, blaue, stark pleochroitische Täfelchen des monoklinen Systems, $4\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 3\text{Ca}_3\text{SiO}_5$; 3. tafelförmige, wasserhelle bis lichtbräunliche Krystalle des rhombischen Systems, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$. Mit diesen Verbindungen ist die Reihe der krystallinischen Bestandtheile der Schlacken nach B. und L. noch nicht erschöpft; sie fanden noch besonders häufig in der eisenreichen Schlacke winzige, braundurchscheinende Würfel, deren Zusammensetzung sie indess nicht feststellen konnten. Gegenüber diesen Resultaten betont Hilgenstock (a. a. O.), dass, in welcher Krystallform das Kalkphosphat in der normalen Thomasschlacke auch auftrete, es seiner Zusammensetzung nach stets nur das vierbasische sein könne, da das Triphosphat von metallischem Eisen in der Schmelzhitze reducirt werde, nicht aber das Tetraphosphat. Zur Erläuterung des Auftretens mehrerer krystallographisch verschiedener Modificationen des Tetraphosphats führt Hilgenstock das Beispiel des Antimonoxyds an, welches beim Verbrennen antimonhaltiger Mineralien vor dem Löthrohr an den heissen Stellen die rhombische, dem Valentinit entsprechende Form, an den kühleren Stellen die octaëdrische Form des Senarmontits annehme. Ähnlich liessen sich auch die verschiedenen Krystallformen des Tetracalciumphosphats als Abkühlungsercheinungen erklären. Beobachtungen über die Gruppierung der Krystallbildungen in den Schlackenblöcken wiesen darauf hin, dass zuerst die rhombischen Tafeln auskrystallisiren; nach diesen schiessen die braunen hexagonalen Tafeln an und zuletzt, wenn der flüssige Kern der Schlacke schon zu Ende geht und reicher an Silicat geworden, die lebhaft blaue, diamantglänzende, monokline Form, welche sich immer auf der zweiten und ersten aufsitzend finde. In Übereinstimmung hiermit gelang es Hilgenstock, durch Umschmelzen der rhombischen

Täfelchen mit Fluorit die hexagonalen Prismen und in einem anderen Versuche neben den Nadeln die blauen Kryställchen zu erhalten. Hieran anschliessend beweist Hilgenstock noch, dass die Kieselsäure der basischen Schlacken nur in der Form von Ca Si O_3 gebunden sein könne, worin er mit H. Otto (a. a. O.) übereinstimmt. Ähnliche Bestandtheile basischer Converter Schlacken beobachteten J. E. Stead und C. H. Ridsdale (Chem. N. 55, 221).

Wenn die Behauptung Hilgenstock's, dass die Kieselsäure der Schlacken nur in der Form von Ca Si O_3 bez. der Metasilicate anderer Basen gebunden sein könne, richtig ist, so lassen sich die von Bücking und Linck angegebenen Verbindungen alle auf Tetracalciumphosphat zurückführen; selbst wenn man die Silicate in den von ihnen unter 1. und 2. angeführten Krystallen als Orthosilicate auffasst, welche die höchste Sättigungsstufe mit Basen darstellt, so würde der Rest immer noch der Hauptsache nach aus Tetracalciumphosphat bestehen. Für die Annahme eines Calciumsilicates von der zweifelhaften Formel $\text{Ca}_2\text{Si O}_5$ ist nicht der mindeste Grund vorhanden. Unter dieser Voraussetzung scheint es, als ob auch Ad. Carnot und Richard (C. r. 97, 316) es mit einem basischen Phosphat in Converter Schlacke zu thun gehabt haben. Dieselben stellen für in einer Bessemerschlacke eingeschlossene kleine blaue, durchscheinende Krystalle, welche in der Zusammensetzung sehr nahe mit den von Bücking und Linck unter 2. beschriebenen übereinstimmen, die Formel $8\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 8\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{FeO}, 12\text{CaO}$ auf, oder wenn man 4 Ca O für Al_2O_3 und Fe O einsetzt, $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{Ca}_2\text{Si O}_4$. Fasst man aber mit Hilgenstock die Silicate als Metasilicate auf, so ergäbe sich die Formel $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 + \text{Ca Si O}_3$.

Das wechselnde Verhältniss der Phosphorsäure zur Kieselsäure in allen beobachteten Krystallen lässt auch auf verschiedene Krystallformen schliessen; wenn aber nach Hilgenstock die 3 hauptsächlich beobachteten Formen dem reinen Tetracalciumphosphat angehören, so lässt sich ihre Übereinstimmung mit denjenigen der erwähnten Silicophosphate und vielleicht auch der zuweilen beobachtete Pleochroismus durch Verwachsung der den beiden Bestandtheilen eigenthümlichen Krystallformen erklären, wobei der Habitus der Krystalle durch die vorherrschende Form des Phosphats bedingt würde. Hätte das reine Tetraphosphat thatsächlich diesen Heteromorphismus aufzuweisen, so wäre es wichtig, zu erfahren, ob die verschiedenen Abarten des Phosphats

Unterschiede in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten zeigen.

In Folge der Veröffentlichungen über das Tetracalciumphosphat wurden Versuche angestellt, das Salz auch durch directe Vereinigung der bekannten Calciumphosphate mit der nöthigen Menge Kalk herzustellen. Erwähnt mag sein, dass E. Jensch (Ber. deutsch. G. 19, 3093) durch Glühen von Triphosphat mit gebranntem Marmor ein Product erhielt, aus welchem durch neutrales Ammoncitrat eine grössere Menge Phosphorsäure ausgezogen werden konnte als aus Triphosphat (geglüht?), woraus man schliessen kann, dass eine Vereinigung zu Tetraphosphat wenigstens theilweise stattgefunden hatte. Nach meinen obenangeführten, bis 1884 zurückreichenden Versuchen, die vorzugsweise auf Herstellung eines Präparats für Düngerversuche nach der Hellriegel'schen Methode der Sandculturen abzielten, ist es allerdings möglich, die Vereinigung von 1 Mol. CaO mit 1 Mol. $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ zu bewirken. Freilich gilt dieses nur für sehr hohe Temperaturen, und ganz vollständig wird die Verbindung wohl erst beim Ineinanderfliessen der Mischungsbestandtheile, während bei unzureichenden Temperaturen, wie erwähnt, eine Vereinigung des Triphosphats mit Kalk in einem anderen Verhältniss stattfindet, und zwar auch nur an den Berührungsflächen beider Bestandtheile, da dieselben nicht einmal breiig, geschweige denn flüssig werden. Mit diesen Wahrnehmungen und überhaupt mit der Wahrscheinlichkeit im Widerspruch steht die von K. Kraut gegebene Vorschrift (D.R.P. No. 35533), in welcher er zum Erhitzen der Mischung ausdrücklich Töpferöfen, Ringöfen oder Dietz'sche Öfen vorschlägt und die Anleitung gibt, die Temperatur so zu regeln, dass die Masse wohl zum Sintern kommt, aber nicht schmilzt, „in welchem letzterem Falle die Menge der citratlöslichen Phosphorsäure wieder abnehmen würde“. Weshalb dieses der Fall sein würde, wird verschwiegen. Ein solches Verhalten des Tetracalciumphosphats würde zu allen bisher erworbenen Erfahrungen im schreienden Widerspruch stehen. Nach meinen Erfahrungen bedarf es zur Erzeugung von Tetracalciumphosphat aus Apatiten und Phosphoriten ganz besonders hoher Temperaturen, weil sie sehr schwer in den zur Umsetzung erforderlichen Fluss kommen.

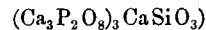
Als diejenige Phosphorsäure der Thomaschlacken, welche in Form von Tetracalciumphosphat vorhanden ist, also als bodenlösliche, wird wohl allgemein die in Citronensäure oder Ammoncitrat lösliche ange-

sehen. Die Wirkung soll dieselbe sein, gleichviel, ob man freie Citronensäure oder nach P. Wagner bereitetes saures Citrat oder stark ammoniakalisches nach Joulie anwendet. Mit Hilfe dieser Lösungsmittel hat mau in verschiedenen Schlackenmehlen beträchtliche Schwankungen der Löslichkeit der Phosphorsäure festgestellt. Die Ansichten über den Grund dieser Erscheinung sind getheilt. M. A. v. Reis (d. Z. 1888, 354) führt dieselbe auf eine verschiedene Beimischung von schwer löslichem, an Metalloxyde (?) gebundenem Triphosphat zurück, was allerdings voraussetzen liesse, dass die vorhandene Kalkmenge oder die bei Erzeugung der Schlacke herrschende Temperatur zur Bindung der Phosphorsäure in Form von Tetraphosphat unzulänglich gewesen wäre. Diese Annahme wird durch die von Hilgenstock bewiesene Thatsache hinfällig, dass das Triphosphat durch Eisen in der Schmelzhitze reducirt wird. Von anderer Seite wurde thatsächlich behauptet, dass beim Thomasprocess neuerdings ungenügende Mengen von Kalk angewandt werden, wogegen E. Jensch (d. Z. 1889, 299) an einer Reihe an Phosphorsäure reicher und armer Schlacken den Nachweis führte, dass die Kalkmenge in allen Fällen zur Bildung des Tetraphosphats ausreichend war. Solche Fälle, in denen nicht alle Phosphorsäure der Schlacken citratlöslich ist, haben wiederholt zu dem Verdacht der Verfälschung Veranlassung gegeben. Dass solche Verfälschungen hin und wieder vorgekommen sind, ist nachgewiesen. Wenn aber ein solcher Fehlbefund an citratlöslicher Phosphorsäure, auch wenn derselbe erheblich sein sollte, in allen Fällen auf Verfälschung zurückgeführt wird, so geht man entschieden viel zu weit. Gleichwohl ist der Vorschlag von Stoklasa (Chemzg. 15, 543 u. 563), dass man dem Verkäufer nur die wirksame, d. h. citratlösliche Phosphorsäure bezahlen solle, und dass nur diese als werthbestimmend von den Versuchstationen ermittelt werden solle, voll berechtigt. Diese Ermittlung findet ja bereits statt in den Fällen, in welchen von den Einsendern der Schlackenproben eine Untersuchung auf Verfälschungen verlangt wird. Warum denn aber nicht in allen Fällen? Liegt denn die Sache hier anders als bei den Superphosphaten? Hier wie dort kann nur die wirksame Phosphorsäure den Werth der Waare bestimmen. Freilich wäre dann zunächst gründlichst zu prüfen, ob die Citratmethode in irgend einer Form für diese Bestimmungen brauchbar, oder ob nicht ein anderes Verfahren vorzuziehen ist, welches eine Trennung des Tetraphosphats

von etwa vorhandenem Triphosphat ermöglicht. Jedenfalls ist eine Einigung in diesem Punkte dringend wünschenswerth; bislang ist der Willkür des einzelnen Analytikers zu viel Spielraum gelassen.

Die Ursache für das nicht selten bemerkbare Zurückbleiben der Menge der in Citronensäure löslichen, hinter der Gesamtmenge der Phosphorsäure der Thomaschlacken ist nicht immer in einer Verfälschung zu suchen, sondern liegt sehr wahrscheinlich in der weit überwiegenden Mehrzahl der Fälle in der Behandlung der Schlacken nach dem Verlassen der Birne. Um die Fehlerquellen, welche hierbei in Frage kommen können, festzustellen, habe ich einige Versuche über die Veränderungen, welche Tetracalciumphosphat und Thomaschlacken in mässiger Glühhitze erleiden, angestellt.

Wenn man Tetracalciumphosphat eine kurze Zeit lang einer Temperatur aussetzt, die um einige hundert Grade niedriger ist, als die bei seiner Bildung herrschende, so findet gewissermaassen — wenn ich mich dieses Ausdrucks für diesen Fall bedienen darf — ein Zurückgehen der Phosphorsäure desselben statt, indem ein grosser Theil der in Citronensäure löslichen Phosphorsäure dadurch unlöslich wird. Bei mehreren Versuchen genügte ein 10 Minuten währendes Glühen in einem gewöhnlichen Gasgebläse, um bis über die Hälfte der citronensäurelöslichen Phosphorsäure unlöslich zu machen. Da in allen Fällen die ungelösten Rückstände die Zusammensetzung $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$ (oder bei Anwesenheit einer genügenden Menge Kieselsäure ausserdem auch



hatten, so bleibt nur die Annahme, dass sich bei einer solchen niederen Temperatur diese letztere Verbindung, die, wie oben gezeigt, eine Übergangsstufe bei der Entstehung des Tetraphosphats bildet, unter Abspaltung von Kalk zurückbildet. In der That lehrte auch die Bestimmung des durch das Glühen in Zuckerlösung löslich gewordenen Kalks, dass soviel desselben gebildet war, als der Menge des aus 3 Mol. $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ entstandenen $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$ entsprach, nämlich 2 Mol.

Die Behandlung von Thomasschlacken in demselben Sinne ergab das für den ersten Augenblick überraschende Resultat, dass unter denselben Verhältnissen ein vergleichsweise nur geringer Theil der citronensäurelöslichen Phosphorsäure unlöslich wurde. Um festzustellen, ob die Ursache des Kalkverlustes des Tetracalciumphosphats allein in der Temperatur oder auch zugleich in dem Einfluss der atmosphärischen Luft liegt,

wurden die Glühversuche im Wasserstoffstrom wiederholt. Das Ergebniss war, dass das Phosphat sowohl in reinem Zustande wie auch als Schlackenbestandtheil unter Abschluss der Luft ebenfalls kalkärmer und zugleich in Citronensäure theilweise unlöslich wird, allerdings in viel geringerem Grade. Die Veränderungen, welche das Tetraphosphat durch mässiges Glühen erleidet, sind also theilweise der Temperatur allein, bei Luftzutritt aber dem Zusammenwirken von Temperatur und Luftbestandtheilen zuzuschreiben. In letzterem Falle ist es jedenfalls die dem Gebläse entstammende Kohlensäure, welche das Phosphat des Kalks durch vorübergehende Bindung desselben theilweise beraubt, wobei wahrscheinlich neben $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$ auch Triphosphat entsteht. Die Bestandtheile der Thomasschlacken unterliegen hierbei zum Theil auch noch dem oxydirenden Einfluss der Luft.

In zweiter Linie auffallen musste es, dass den Thomasschlacken im Gegensatz zum reinen Phosphat nach dem Glühen trotz der Abspaltung von Kalk vom Phosphat, die sich aus dem Unlöslichwerden eines Theils der Phosphorsäure in Citronensäure, sowie aus der Analogie des reinen Phosphats ergibt, durch Zuckerlösung geringere Mengen an Kalk entzogen werden konnten als vorher. Beide Thatfachen, der auffallend geringe Gehalt der geglühten Schlacken an unlöslich gewordener Phosphorsäure wie auch an ungebundenem Kalk lassen sich in ungezwungener Weise erklären.

Die durch Kalkverlust aus dem Tetraphosphat entstehenden Verbindungen $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$ und $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaSiO}_3$, welche letztere bei Anwesenheit von Kieselsäure thatsächlich einen Bestandtheil der unlöslichen Rückstände ausmacht, müssen als Bestandtheil der complicirt zusammengesetzten Schlacke in weit feinerer Vertheilung auftreten und daher von Citronensäure leichter gelöst werden als das gröblichere Zersetzungsproduct des reinen Phosphats. Dasselbe gilt in höherem Grade von etwa gebildetem Triphosphat, dessen Entstehung aus $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$ durch Bildung Kalk bindender Oxydationsproducte ihre Erklärung finden kann. Die Bildung „schwer löslichen“, an Metalloxyde gebundenen Triphosphats, welche M. A. v. Reis (Chemzg. 11, 933) als Grund der Schwankungen in der Löslichkeit der Phosphorsäure in den verschiedenen Schlacken annahm, ist ebenso unwahrscheinlich als die Umsetzung des Kalkphosphats in Ferriphosphat, da die Schlacken stets soviel Kalk im Überschuss enthalten, dass beides unmöglich ist.

Der andere Umstand, dass im Gebläse geglühte Schlacken trotz der Bildung kalkärmerer Phosphate aus dem Tetraphosphat weniger ungebundenen Kalk enthalten als ungeglühte, lässt sich in folgender Weise erklären. Der von vornherein ungebundene wie auch der aus dem Tetraphosphat freierwerdende Kalk bildet in der Gebläseglut Verbindungen mit Körpern, welche theils unter dem Einfluss der niedrigeren Temperatur aus den bei den höchsten Temperaturen entstandenen Producten sich zurückbilden, theils durch Oxydation oder die Wirkung der Verbrennungsgase entstehen. Da auch beim Glühen unter Luftabschluss, z. B. im Wasserstoffstrom, Kalk gebunden wird, so ist die Entstehung der dieses verursachenden Körper nicht allein der Thätigkeit wirksamer Gase zuzuschreiben. Welcherlei Körper es sind, welche Kalk bindend wirken, lässt sich nur vermuthen; sehr wahrscheinlich aber spielt hierbei Eisenoxydul und vielleicht auch metallisches Eisen, welche Eisenoxydulkalk oder durch Oxydation in Oxyd übergehend Eisenoxydulkalk bilden, eine Hauptrolle. Da diese Verbindungen in Zuckerlösung nicht ganz unlöslich sind, so enthält letztere immer Eisenoxyd und oft auch Eisenoxydul, beide vielleicht aus Oxyduloxyd stammend. Nach dem Glühen geht nur Oxyd in Lösung, dadurch metallisches Eisen und Oxydul in jenes übergehen. Auch einfach Schwefeleisen und Manganoxydul-eisenoxyd ($\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) können sich an diesem Vorgange betheiligen; ersteres indem es mit Kalk unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs sich zu Schwefelcalcium und Eisenoxyd umsetzt, letzteres, indem es Eisenoxydulkalk und Mangansuperoxydkalk ($\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$) bildet. Die Muthmaassung der Bildung von Schwefelcalcium wird durch die Thatfache unterstützt, dass ein geglühtes Gemenge von einfach Schwefeleisen mit Kalk an Wasser z. Th. schwefelhaltige Ferro- und Ferriverbindungen — vielleicht $\text{CaS} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ und $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ — abgibt. Wenn man nun berücksichtigt, dass beim Übergange des Tetracalciumphosphats in $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$ auf 3 Mol. Phosphorsäure 2 Mol. Kalk abgespalten werden, was bei einer 20 Proc. Phosphorsäure enthaltenden Schlacke nur etwa 5 Proc. Kalk bedeutet, so erscheint die Abnahme des in Zuckerlösung löslichen Kalks nach dem Glühen nicht auffallend. Dass die Spaltung des Tetraphosphats noch weiter bis zur Bildung von Triphosphat gehen kann, wird mir nach den Ergebnissen einiger Versuche sehr wahrscheinlich.

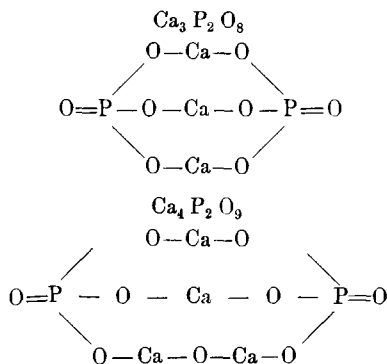
Ein geglühtes Gemisch von 3 Th. Schlacke mit 1 Th. gebrannten Marmors,

welches ursprünglich 13,7 Proc. citronensäurelösliche Phosphorsäure enthielt, hinterliess bei der Behandlung mit Citronensäure einen ungelösten Rückstand von 15,8 Proc. mit 1,5 Proc. Phosphorsäure. Es waren also 10,9 Proc. der löslichen Phosphorsäure unlöslich geworden. Dieselbe Schlacke mit 18,3 Proc. löslicher Phosphorsäure, ohne Kalkzuschlag geglüht, ergab bei derselben Behandlung 7,8 Proc. unlöslichen Rückstand mit 1,2 Proc. Phosphorsäure, oder 6,6 Proc. der löslichen Phosphorsäure. Längere Zeit über einem gewöhnlichen Brenner geglüht, lieferte dieselbe Schlacke 15,7 Proc. Rückstand mit 1,3 Proc. Phosphorsäure, oder 7,1 Proc. der löslichen Phosphorsäure. Aus diesen Ergebnissen folgt, dass durch länger anhaltendes Glühen selbst bei mässigerer Temperatur grössere Mengen der Metalloxyde unlöslich werden, während die Löslichkeit der Phosphorsäure nur noch unwesentlich abnimmt; ferner, dass ein Zuschlag von Kalk, der als fester und nicht allzu fein vertheilter Körper nur zum geringsten Theile chemisch wirksam sein kann, den Übergang von $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaS}$ in Triphosphat anscheinend zum Theil verhindert. — Bei mehreren anderen Versuchen schwankte die Menge der durch Glühen unlöslich gewordenen Phosphorsäure zwischen 6 bis 12 Proc. der löslichen, die des in Zuckerlösung unlöslich gewordenen Kalks zwischen 20 bis 90 Proc. des ursprünglich löslichen. Da endlich aus den oben angeführten Versuchen hervorgeht, dass der in Citronensäure unlösliche Rückstand der basischen Calciumphosphate stets aus $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$ oder in Gegenwart von Calciumsilicat aus einem Gemenge dieser Verbindung mit $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaSiO}_3$ besteht, und da der in Zuckerlösung lösliche Kalk der Schlacken durch Glühen nicht selten bis auf Bruchtheile eines Procents verschwindet, so folgt, dass nicht nur der vom Tetraphosphat abgespaltene, sondern auch der von Hause aus vorhandene ungebundene Kalk zum grossen Theil unlösliche Verbindungen eingeht.

Hält man diese Ergebnisse mit der Thatsache zusammen, dass die Phosphorsäure vieler Thomasschlacken in Citronensäure nicht vollkommen löslich ist, nimmt man ferner hinzu, dass es keine Schlacken gibt, die nicht Kalk im genügenden Überschuss enthielten, um die ganze Menge der Phosphorsäure in Form von Tetracalciumphosphat zu binden, und befreit man sich endlich von dem meistens ungerechtfertigten Argwohn der Verfälschung im Falle unvollkommener Löslichkeit der Phosphorsäure, so kann man wohl zu der Vermuthung kommen, dass in

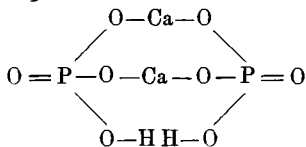
der Behandlung der Schlacken nach ihrer Entfernung aus den Birnen vielfach insofern Fehler begangen werden, als auf die Abkühlung derselben nicht die genügende Sorgfalt gelegt wird, oder durch unzeitigen Luftzutritt eine theilweise Umsetzung der normalen Schlackenbestandtheile stattfindet. Wahrscheinlich würden bei möglichst schneller Abkühlung der Schlacken diese Fehler wegfallen. Wie weit diese Fehler gehen können, ist nach den gebräuchlichen Untersuchungsmethoden sehr schwer festzustellen, namentlich da $(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)_3\text{CaO}$ in Citronensäure nicht ganz unlöslich, andererseits aber auch geglühtes Tricalciumphosphat, welches zwar nach Hilgenstock während des Thomasprocesses nicht existenzfähig ist, wohl aber nachträglich sich bilden kann, in Citronensäure löslich ist. Welches aber auch die Ursachen der Schwankungen in der Löslichkeit der Phosphorsäure der Schlacken sein mögen, jedenfalls liegt es im Interesse der Fabrikanten, Versuche in dieser Richtung anzustellen, um stets ein einwurfsfreies Product liefern und dem so häufig in die Fabrikation gesetzten Misstrauen entgegenzutreten zu können.

Zum Schluss mag noch ein Wort über die Wirkung des Tetracalciumphosphats im Boden Platz finden. Alle Versuche über die Löslichkeit dieser Verbindung erklären leicht seine Wirkung als Pflanzennährstoff; auffallen muss es indess, dass das Triphosphat, welches ihm an Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln nur wenig nachsteht, in jener Hinsicht so weit hinter ihm zurückbleibt. Dieses verschiedene Verhalten kann seine Erklärung in der verschiedenen Bindung des Calciums in beiden Salzen finden, welche vielleicht durch folgende Formeln veranschaulicht wird:



Im Tetraphosphat sind nach diesen Formeln 2 Calciumoxydmoleküle anders und lockerer gebunden als im Triphosphat und können leicht durch Wasser ersetzt werden, während das Triphosphat viel schwieriger in das Diphosphat übergeht, wie sich bei der Behand-

lung beider Salze mit zur Lösung unzureichenden Mengen von Lösungsmitteln zeigt. Die beiden loser gebundenen Molecüle des Calciumoxyds werden hierbei behufs Bildung anderer Salze zuerst losgelöst, ehe die Wirkung des Lösungsmittels weitere Veränderungen des ursprünglichen Molecüls veranlasst, und an ihre Stelle treten die Elemente des Wassers, so dass wir aus der obigen Formel des Tetraphosphats die entsprechende des Diphosphats erhalten:



Agriculturchemische Versuchsstation Dahme.
November 1891.

Über einige Kühlapparate.

Früher schon (Z. anal. 1891 Heft 1) haben wir einige Rückflusskühler zur fract. Destillation beschrieben, darunter einen Apparat, welcher durch nebenstehende Fig. 1 wiedergegeben wird. Wenn man die Kugelhöhle desselben durch einen gewöhnlichen Liebig-Mohr'schen Kühlmantel ersetzt, so wird der Apparat wie Fig. 2 aussehen

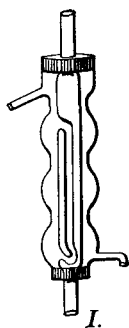


Fig. 1.

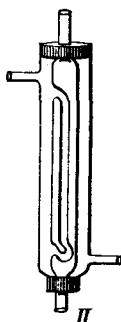


Fig. 2.

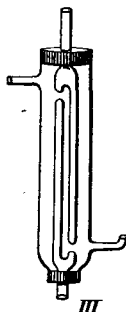


Fig. 3.

und eine auffallende Ähnlichkeit mit einem von anderer Seite kürzlich patentirten Kühlapparate besitzen, welcher durch Fig. 3 abgebildet ist. Auf diesen Umstand soll hierdurch aufmerksam gemacht werden, um etwaigen Missverständnissen vorzubeugen.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir noch erwähnen, dass man die Kühlwirkung der gewöhnlichen Kühler schon dadurch erhöhen könnte, wenn man dem inneren Rohr einen band-, stern- oder hufeisenförmigen Querschnitt gibt. Wir werden uns erlauben, auf diesen Gegenstand später zurückzukommen.

Greiner & Friedrichs.

Brennstoffe, Feuerungen.

Koksöfen. Nach The Economic Gas and Coke Comp. (D.R.P. No. 59 893) liegen die Ofenpaare *A* (Fig. 4 bis 6) zwischen je einer für beide Öfen des Paares gemeinsamen Verbrennungskammer *B* einerseits und einem gleichfalls gemeinsamen Gassammelraum *C* andererseits und stehen mit diesen Räumen durch Kanäle *b* bez. *c* in Verbindung. Jeder Ofen *A* bildet eine schmale aufrechte Kammer; der Boden und die Decke haben eine Neigung von etwa 33°, während die Seiten- und Endwände lothrecht stehen. Die Gase ziehen von der Verbrennungskammer *B* durch die Wandöffnungen *b* und *c* nach der Gassammelkammer *C*, dann durch die Öfen in der Richtung ihrer Breite. Die Öfen eines Paares stossen mit den höher liegenden Enden an einander; je ein Paar hat eine gemeinsame Beschickungsöffnung *A*². Die Scheidewand zwischen den beiden Öfen eines Paares ist nur so hoch, dass sie die Koksmassen beider Öfen von einander trennt, die Beschickung derselben von der gemeinsamen Öffnung *A*² aus jedoch nicht behindert. Um den Koks mit geringer Mühe ziehen zu können, ist der Ofenboden *a* nach vorn zu stark geneigt und es kann der Ofen hier in der vollen Höhe und Breite geöffnet werden. Die durchlochten Seitenwände der Öfen sind oben bei *a*¹ abgesetzt; diese Absätze sind noch etwas stärker nach vorn geneigt als der Ofenboden *a* und bilden also eine Erweiterung des Ofens im obersten Theil. Der Ofen wird nahezu bis unter die Decke voll beschickt, so dass in der Erweiterung eine Kohlenmasse vorhanden ist, welche bei dem zufolge der Verkokung eintretenden Schwinden der Kohle eine Deckschicht bildet, die verhütet, dass die aus der Kammer *B* kommenden Verbrennungsgase oben um die Kohlenmasse im Ofen herumziehen. Die Gase werden also gezwungen, durch die zu verkokende Masse hindurchzutreten. Damit die Ladung der Öfen auch von unten hinreichend erhitzt wird, ist unter dem aus feuerfesten Steinen hergestellten Boden *a* der Öfen ein Raum *E* angeordnet, welcher durch Kanäle *e* mit der Verbrennungskammer *B* in Verbindung steht. Aus dem Gaserzeugungsöfen *F* ziehen die bei unvollkommener Verbrennung erzeugten Gase durch den Zug *G* nach den Verbrennungskammern *B*. In den Kammern *B* wird die Verbrennung der aus dem Ofen *F* kommenden Gase dadurch beendet, dass aus den Zügen *H* durch Öffnungen *h* so viel Luft in die Kammern *B* eingelassen wird, um eine nahezu, jedoch nicht ganz vollständige Ver-