

Dies geschieht in dem von der deutschen Reichspostverwaltung zurzeit allein benutzten Verfahren der „verbesserten Kyanisierung“.

Die Wirkung der Holzkonservierung drückt sich in der Verlängerung der Dauer aus. Der Gewinnung praktischer Zahlen für die Bewertung der einzelnen Schutzverfahren steht die Schwierigkeit entgegen, genügend gleichmäßiges Beobachtungsmaterial in genügend großem Umfange zu erhalten. Entweder ist, wie bei Bauholz, das Material sehr verschieden beansprucht, oder wie bei Grubenholz ändern sich die für das Pilzwachstum ausschlaggebenden Faktoren, Feuchtigkeit und Temperatur, von einer Baustelle zur andern, oder, wie bei Eisenbahnschwellen, überwiegen die mechanischen Beanspruchungen. Das beste Material zur Beurteilung des Wertes der Imprägnierung liefern uns die Aufzeichnungen der Telegraphenverwaltungen über ihre Masten. Zwar sind auch diese Aufzeichnungen sehr verschieden geführt und nicht immer genau, zwar sind auch je nach den Abmessungen, der Gegend usw. die Verhältnisse schwankend, aber besonders die europäischen Verwaltungen haben doch sehr gute Grundlagen in ihren Statistiken geschaffen. In Deutschland, Österreich, England und Frankreich erstrecken sich die Beobachtungen auf etwa 20 Millionen kieferne und fichtene Masten. Hiervon sind gegen 200 000 mit Chlorzink imprägniert, fast

15 Millionen mit Kupfervitriol nach dem Boucherieverfahren behandelt, gegen 3 Millionen kyanisiert (mit Sublimat getränkt) und etwa 4 Millionen mit Teeröl imprägniert. Die mittlere Dauer der rohen Stangen ist etwa 5 Jahre, die der Boucheriestangen ziemlich genau 14,5 Jahre, die der mit Chlorzink imprägnierten 12,1 Jahre. Diese Stangen haben auf den cbm Holz etwa 10 kg Chlorzink, oder 6 bis 10 kg Kupfervitriol erhalten. Die mit Teeröl vollimprägnierten Masten ergeben im Mittel gegen 30 Jahre, die nach dem Rüpingverfahren mit 60 kg Öl auf den cbm imprägnierten etwa 18 Jahre. Die Kyanisierung hat bei einem mittleren Verbrauch von 0,9 kg Sublimat auf den cbm Holz eine mittlere Dauer von 16,5 Jahren gegeben. Die mit Fluornatrium im Gemisch mit Phenol- und Kresolverbindungen imprägnierten Maste (Verfahren der Rütgerswerke und Grubenholzimprägnierung) lassen nach den bisher vorliegenden Zahlen ein ähnliches Ergebnis erwarten. Die verbesserte Kyanisierung, bei welcher dem cbm Holz rund 1 kg Sublimat und 1 kg Fluornatrium zugeführt werden, läßt ebenfalls auf Grund der an ähnlichen Verfahren gewonnenen Zahlen eine mittlere Dauer von 18,5 Jahren erwarten. Im großen ganzen verlängern also sorgfältig durchgeführte Imprägnierungen die Dauer des Holzes auf das 3- bis 4 fache.

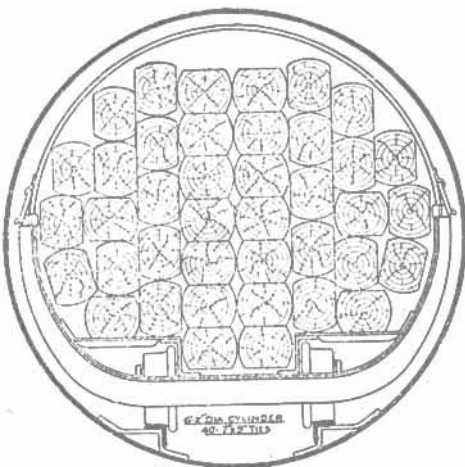


Abb. 6. Querschnitt eines Imprägnierzylinders der Rütgerswerke.

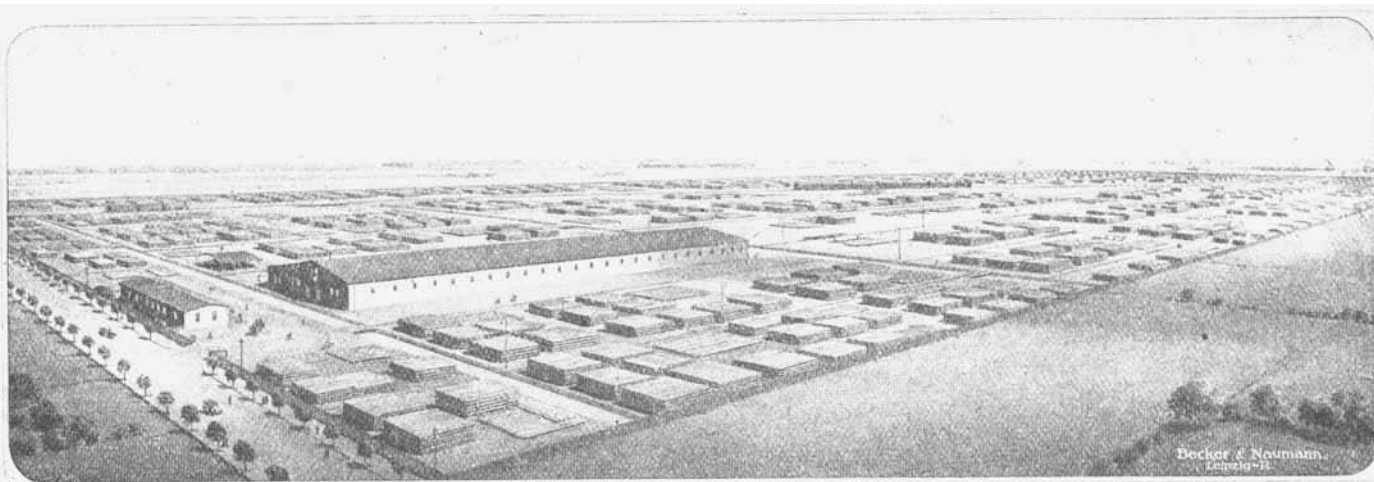


Abb. 7. Ansicht des Kyanisierwerkes Küstrin, Kupsch & Seidel, G. m. b. H.

## Das Zurückgehen der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN u. Dr.-Ing. KURT KLEYLEIN.

(Schluß v. S. 80.)

An diese Versuche mit reinen Substanzen schließen sich nun einige

Versuche mit technischem Ausgangsmaterial.

Im fertigen Superphosphat sind neben Monocalciumphosphat, freier Phosphorsäure und Gips, wie schon angegeben, auch noch unaufgeschlossenes  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , event. auch  $\text{CaHPO}_4$ , und vor allen Dingen freie Schwefelsäure vorhanden, welche teils fördernd, teils hindernd auf das Zurückgehen der wasserlöslichen Phosphorsäure einwirken. Der Aufschluß mit technischem Rohmaterial wird also vielleicht ein etwas anderes, aber richtigeres Bild geben als wie Versuche mit den reinen Substanzen.

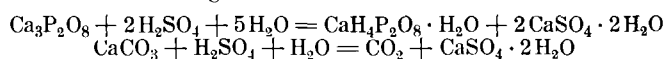
Der Grundaufschluß.

Es ist eine jedem Superphosphat-Fachmann bekannte Tatsache, daß sich die Verhältnisse des Kammeraufschlusses nicht im Laboratorium nachahmen lassen. Man ist also in der Praxis gezwungen, mit ganzen Kammerfüllungen Probeaufschlüsse unter Variation der Menge und der Konzentration der Säure zu machen, da mit einer Säureberechnung nach der chemischen Formel nichts anzufangen ist.

Unsere Bemühungen liefen also zunächst darauf hinaus, reproduzierbare Laboratoriumsaufschlüsse zu erlangen und dann erst wurde der Einfluß der Zusätze auf den Rückgang studiert.

Um ein von Sesquioxiden möglichst freies, gut aufschließbares Ausgangsmaterial zu haben, wurde ein entleimtes Knochenmehl gewählt. Da dieses noch faserige und hornige Bestandteile enthielt, wurde es fein gesiebt und dann nochmals innig durchmischt. Die Analyse ergab: 31,01%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 3,42%  $\text{CO}_2$ , 0,34%  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Nach der Gleichung



würden für 100 g des angewandten Materials, wenn man nur den Gehalt an  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{CO}_2$  berücksichtigt, 53,4 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (100%ig) erforderlich sein. Da sich nach den Erfahrungen der Industrie<sup>1)</sup> beim Aufschluß von Knochenmehl die Anwendung einer Säure von 55° Bé als günstig erwiesen hat, so würden für 100 Teile Knochenmehl 76,4 Teile Säure von 55° Bé notwendig sein. Beim Fabrikaufschluß hat sich die Menge von 74 Teilen 55grädiger Säure als ausreichend für einen guten Aufschluß erwiesen; deshalb wurde dieses Verhältnis auch als Grundlage für die Laboratoriumsaufschlüsse benutzt.

Beim Fabrikaufschluß entwickeln sich beim Zusammenbringen von Rohphosphat mit Schwefelsäure namentlich bei karbonatreichen Rohmaterialien, bedeutende Reaktionswärmen. Die in die Kammer einfließende Masse dürfte etwa eine Temperatur von 120° haben. Bei dieser Temperatur geht also die Umsetzung in der Hauptsache vor sich. Beim Laboratoriumsaufschluß glückt es nun nicht, diese Temperaturverhältnisse zu reproduzieren oder festzuhalten. Reine Mineralphosphate reagieren in der offenen Porzellanschale ganz träge, weil die Reaktionswärme zu schnell abgegeben wird und die Reaktions-temperatur nicht aufrecht erhalten werden kann; man hilft deshalb durch Erwärmen auf dem Wasserbade nach. Besser gelingt der Aufschluß von karbonathaltigen Phosphaten, weil die starke Wärmeentwicklung der Reaktion  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  hier förderlich wirkt. Anders verhält sich der Aufschluß von Knochenmehl. Mischt man 100 g Knochenmehl mit 74 Teilen 55grädiger Säure in einer Porzellanschale, so tritt alsbald eine so heftige Wärmewirkung ein, daß der größte Teil des in der Säure enthaltenen Wassers verdampft und die verbleibende Flüssigkeitsmenge nicht mehr ausreicht, alles Material zu

<sup>1)</sup> Schucht, Superphosphat S. 92.

netzen. Nun könnte man zwar die Säure verdünnen, dann verläßt man aber die Verhältnisse des technischen Aufschlusses. Versuche mit gepreßtem Material waren ebenfalls unbefriedigend. Die Umsetzung gelang schließlich nach einiger Übung auf folgendem Wege: In eine Porzellanschale, die mit einem Porzellanpistill zusammen gewogen war, wurden 74 g der genannten Säure mit einer Pipette eingebracht; dann wurden 100 g Knochenmehl abgewogen und vorsichtig zu der Säure gegeben. Solange das Mehl auf der Säure schwimmt, tritt kaum eine Reaktion ein, sie setzt aber sofort sehr lebhaft ein, sobald man mit dem Pistill die Masse zu einem homogenen Brei verrührt, was sehr rasch geschehen muß, wenn völlige Umsetzung erzielt werden soll. Die Schale wurde dann noch 10 Stunden lang auf einem elektrischen Trockenschranke einer Temperatur von 60–70° ausgesetzt und nach halbstündigem Erkalten der Gewichtsverlust (Schwund), entstanden durch entwichenen Wasserdampf und Gase, festgestellt. Der Prozentgehalt an Gesamtposphorsäure ergibt sich aus dem Gewicht des Reaktionsproduktes, es wurde aber auch jedesmal in 10 g Superphosphat die Gesamtposphorsäure direkt bestimmt; beide Werte stimmten gut überein. In dem Produkte wurden folgende Bestimmungen nach den Vorschriften des Vereins deutscher Düngerefabrikanten vorgenommen:

1. 10 g der Masse wurden mit 400 ccm Wasser eine halbe Stunde lang ausgeschüttelt, auf 500 ccm aufgefüllt, in 50 ccm des Filtrats durch Ausrühren mit ammoniakalischer Zitratlösung und ammoniakalischer Magnesiamixtur die wasserlösliche Phosphorsäure als  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$  gefällt und nach dem Abfiltrieren des Niederschlages im Gooch-Neubaur-

tiegel und Glühen im elektrischen Ofen als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  zur Wägung gebracht.

2. 10 g der Masse wurden mit 500 ccm genau 2% iger Zitronensäure eine halbe Stunde ausgeschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde in 50 ccm des Filtrats die zitrat- und wasserlösliche Phosphorsäure nach 1. bestimmt.

3. In 100 ccm des bei 1. erhaltenen Filtrats wurde die freie Säure durch Titration mit halb normaler NaOH bestimmt.

Ein Superphosphat ohne freie Säure ist nicht haltbar; denn mit der theoretischen Menge Säure (Gleichung 1) erhält man, wie schon angegeben, keinen vollständigen Aufschluß, es bleibt unaufgeschlossenes Tricalciumphosphat in der Masse, welches, wie bewiesen (Tabelle 3), rückwärts mit dem entstehenden Monocalciumphosphat sich zu Dicalciumphosphat umsetzt. Solange nur wasserlösliche Phosphorsäure bezahlt wurde, mußte durch freie Säure der Bildung von Dicalciumphosphat entgegengearbeitet werden. Der mittlere Säuregehalt beträgt nach Mellon, welcher 485 Proben verschiedenster Herkunft untersuchte, 8,54%. Das sind, wenn wir annehmen, daß die freie titrierte Säure nur aus Phosphorsäure bestände (was nicht ganz zutrifft), etwa 42% der im Monocalciumphosphat gebundenen wasserlöslichen Phosphorsäure. Bei diesem Verhältnisse der beiden Säuren liegt tatsächlich, wie sich später zeigen wird, die maximale Ausbeute an wasserlöslicher Phosphorsäure. Zunächst wurden drei gleiche Aufschlüsse mit 100 g Knochenmehl und 74 g Schwefelsäure von 55° Bé ausgeführt, deren Resultate in Tabelle 12 zusammengestellt sind.

Tabelle 12.

Knochenmehl angew. g	Säure 55° Bé angew. g	Schwund g	Gesamt $\text{P}_2\text{O}_5$ im Superph. %	Wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$ im Superph. %	Wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$ in % der ges. $\text{P}_2\text{O}_5$	Wasserl. u. zitratl. $\text{P}_2\text{O}_5$ im Superph. %	Wasserl. u. zitratl. $\text{P}_2\text{O}_5$ in % d. ges. $\text{P}_2\text{O}_5$	Freie Säure im Superph. %	Freie Säure in % des wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$
100	74	31,8	21,90	19,63	89,65	—	—	1,076	5,48
100	74	30,6	21,72	19,43	89,47	21,06	96,98	1,076	5,53
100	74	33,3	21,44	19,24	89,72	—	—	1,076	5,59

Es ergibt sich, daß die Probeaufschlüsse gut reproduzierbar sind, so daß diese Methode des Aufschließens als Grundlage für die Vergleichsversuche benutzt werden kann.

Was den Aufschluß an sich betrifft, so zeigen Spalte 6 und 8, daß die Ausbeute an wasserlöslicher Phosphorsäure nur 89,7%, an wasserlöslicher und zitronensäurelöslicher  $\text{P}_2\text{O}_5$  97% erreicht; andererseits beträgt die freie Säure (Spalte 9) nur 1% (statt 8% in der Technik) und das Verhältnis von freier Säure zur wasserlöslichen  $\text{P}_2\text{O}_5$

ist höchst ungünstig. Das beweist also deutlich, daß der Laboratoriumsaufschluß trotz Anwendung desselben Säureverhältnisses wesentlich schlechtere Ausbeuten an wasserlöslicher  $\text{P}_2\text{O}_5$  und geringere Übersäuerung liefert, wie der Aufschluß im großen. Man muß also, um zu besseren Aufschlußergebnissen zu kommen, beim Laboratoriumsaufschluß eine weitere Steigerung der Säuremenge eintreten lassen. Wie die schrittweise Vergrößerung der Säuremenge (derselbe Konzentration) wirkt, zeigt Tabelle 13.

Tabelle 13.

Knochenmehl angew. g	Säure 55° Bé angew. g	Schwund g	Gesamt $\text{P}_2\text{O}_5$ im Superph. %	Wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$ im Superph. %	Wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$ in % der ges. $\text{P}_2\text{O}_5$	Wasserl. u. zitratl. $\text{P}_2\text{O}_5$ im Superph. %	Wasserl. u. zitratl. $\text{P}_2\text{O}_5$ in % d. ges. $\text{P}_2\text{O}_5$	Freie Säure im Superph. %	Freie Säure in % der wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$
100	74	33,30	21,44	19,24	93,72	—	—	1,08	5,59
100	78	33,30	21,52	20,45	95,00	—	—	2,15	10,52
100	82	33,15	20,79	20,24	97,38	20,29	97,65	4,03	19,92
100	86	33,85	20,18	19,65	97,42	—	—	6,45	32,83
100	90	37,05	20,29	19,72	97,16	19,78	97,48	8,42	42,74
100	94	34,35	19,38	18,81	97,06	—	—	10,75	57,20

Die Zahlen zeigen folgendes: Eine mäßige Steigerung der Säuremenge um etwa 5 bis 10% erhöht die Ausbeute (Spalte 6) an wasserlöslicher  $\text{P}_2\text{O}_5$  von 89,7 auf 95,0 bis 97,4%, während die wasser- und zitronensäurelösliche (Spalte 8) nur ganz wenig noch auf 97,7% steigt. Die freie Säure steigt selbstverständlich mit der Vermehrung der Säure ebenfalls und erreicht bei Verwendung von 90 g Säure auf 100 g Knochenmehl etwa 8,42%. Wenn auch die Ausbeuten bei diesem Übersäuerungsgrade nicht besser sind wie bei 4% freier Säure, so wurde doch das (bei Versuch 5) angewandte Säureverhältnis von 90 g Säure auf 100 g Knochenmehl mit Rücksicht auf die Verhältnisse in

der Industrie als „Grundaufschluß“ für die folgenden Versuche gewählt.

Diesem Grundaufschlusse wurden in den nachstehenden Versuchsreihen wechselnde Mengen Eisenoxyd und Tonerde beigemischt, um den Einfluß dieser Stoffe auf das Zurückgehen der Phosphorsäure in der fertigen Ware festzustellen.

#### Rohphosphat-Eisenoxyd.

Bei den Versuchen wurden 100 g Knochenmehl verwandt, mit steigenden Mengen an Eisenoxyd, entsprechend Gehalten von 2, 5, 8, 12 und 16%. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 14.

Tabelle 14.

Knochenmehl angew. g	Säure 55° Bé angew. g	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ angew. g	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ %	Schwund g	Gesamt $\text{P}_2\text{O}_5$ im Superph. %	Wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$ im Superph. %	Wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$ in % der ges. $\text{P}_2\text{O}_5$	Wasserl. u. zitratl. $\text{P}_2\text{O}_5$ im Superph. %	Wasserl. u. zitratl. $\text{P}_2\text{O}_5$ in % d. ges. $\text{P}_2\text{O}_5$	Freie Säure im Superph. %	Freie Säure in % der wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$	Farbe des Superph.
100	90	0	0%	37,05	20,29	19,72	97,16	19,78	97,48	8,42	42,74	grau
100	90	2,040	2%	27,39	18,91	17,07	90,22	17,80	94,10	6,96	40,80	„
100	90	5,264	5%	34,20	19,30	14,93	77,32	16,44	85,15	5,22	34,96	schwach braun
100	90	8,695	8%	33,47	18,75	11,23	59,91	12,92	68,92	3,65	32,56	braun
100	90	13,640	12%	31,94	17,93	6,97	38,88	8,86	49,39	1,48	21,24	rotbraun
100	90	19,040	16%	33,16	17,61	6,22	35,32	8,23	46,77	1,39	22,34	braunrot

Der Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure sinkt sofort mit Zusatz von Eisenoxyd; bei 2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sinkt er von 97 auf 90%, bei 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf 77,3%, bei 8%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sogar auf 59,9%. In ähnlicher Weise geht auch der Gehalt an wasser- und zitratlöslicher Phosphorsäure zurück, nämlich von 97,5% auf 94,1%, 85,2%, 68,9%. Auch der Gehalt an freier Säure geht stark rückwärts.

Im Rohphosphat vorhandenes Eisenoxyd wirkt also auf alle Fälle schädlich. Beträgt im Rohphosphat der Eisenoxydgehalt nur 2%, dann ist die Ausbeute an wasserlöslicher  $\text{P}_2\text{O}_5$  nur um eine Kleinigkeit geringer als bei Verwendung eisenfreien Materials; die freie Säure beträgt in diesem Falle nämlich immer noch 7% (entsprechend 41% der wasserlöslichen  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) und ist somit imstande, die durch den Aufschluß löslich gemachten Verbindungen in löslichem Zustande zu erhalten. Hierdurch findet die Erfahrungstatsache ihre Erklärung, daß eine Beimengung von 2% Sesquioxiden (Aluminiumverbindungen üben keinen Einfluß aus) so gut wie keine Rückgangerscheinungen im Superphosphat hervorruft. Aber schon bei einem Gehalte von 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Rohmaterial wird die Ausbeute an wasserlöslicher  $\text{P}_2\text{O}_5$  um 20% schlechter. Dabei sinkt die Menge der freien Säure auf 5%, wodurch die Haltbarkeit des Superphosphats zweifelhaft wird. Schon die Farbe des fertigen Produktes läßt erkennen,

daß bei 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nicht die gesamte Menge des Eisens in löslichen Zustand übergegangen sein kann. Die freie Säure reicht offenbar nicht mehr aus, die Umsetzung zwischen Sesquioxyd und Monocalciumphosphat oder freier Phosphorsäure gänzlich zu verhindern und damit den Rückgang auszuschließen. Bei stark eisenhaltigen Rohphosphaten ist das noch in weit höherem Maße der Fall.

Mit Rücksicht auf die heutige Bewertung des Superphosphats muß aber noch auf folgenden Punkt hingewiesen werden. Bei steigendem Gehalte an Sesquioxyd fällt, wie gezeigt, nicht nur die Ausbeute an wasserlöslicher  $\text{P}_2\text{O}_5$  stark ab, sondern auch die Summe an wasser- und zitratlöslicher  $\text{P}_2\text{O}_5$  wird geringer. Die viel verbreitete Ansicht, daß ein Rückgang an wasserlöslicher  $\text{P}_2\text{O}_5$  infolge der Einwirkung der Sesquioxide keinen Einfluß auf den Düngewert des Superphosphats habe, da das gebildete Eisenphosphat zitratlöslich sei, ist demnach ein Irrtum.

#### Rohphosphat-Aluminiumoxyd.

In derselben Weise wie mit Eisenoxyd wurden auch eine Anzahl Grundaufschlüsse mit Zusätzen von Kaolin durchgeführt. Die näheren Verhältnisse zeigt Tabelle 15. Die in Spalte 3 angegebenen Prozentzahlen bedeuten Prozent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Rohphosphat.

Tabelle 15.

Knochenmehl angew.	Säure 55° Bé angew.	$\text{Al}_2\text{O}_3$ angew.	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Schwund	Wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$ im Superph.	Wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$ in % der ges. $\text{P}_2\text{O}_5$	Wasserl. u. zitratl. $\text{P}_2\text{O}_5$ im Superph.	Wasserl. u. zitratl. $\text{P}_2\text{O}_5$ in % der ges. $\text{P}_2\text{O}_5$	Gesamt $\text{P}_2\text{O}_5$ im Superph.	Freie Säure im Superph.	Freie Säure in % der wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$
g	g	g	%	g	%	%	%	%	%	%	%
100	90	0	= 0%	37,05	19,72	97,16	19,78	97,48	20,29	8,42	42,74
100	90	5,46	= 2%	32,35	18,49	97,02	18,62	97,72	19,05	7,14	38,62
100	90	14,08	= 5%	33,09	17,46	96,83	17,54	97,32	18,02	6,97	39,92
100	90	23,25	= 8%	34,00	16,81	97,26	16,85	97,53	17,28	7,05	41,95

Wie aus Spalte 7 und 9 hervorgeht, ändert sich auch bei Zusätzen bis zu 8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weder die Menge der wasserlöslichen, noch die Summe der wasser- und zitratlöslichen  $\text{P}_2\text{O}_5$ , der Aufschluß ist fast quantitativ und die Kaolinmenge bleibt auch bei größeren Zusätzen ganz ohne Einfluß. Hiermit ist auch die gefundene Menge der freien Säure in Übereinstimmung, die nur wenig zurückgeht. Die freie Säure reicht aus, das entstehende Aluminiumphosphat als saures Salz in Lösung zu halten. Tonerdeverbindungen im Rohphosphat sind also unschädlich.

Das Zurückgehen der wasserlöslichen  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Superphosphat wird nur durch Eisenoxyd veranlaßt.

Für den technischen Prozeß wäre es nun wichtig, wenn sich ein Weg finden ließe, den schädlichen Einfluß vorhandener Eisenverbindungen abzuschwächen oder zu verhindern. Man könnte vermuten, daß vielleicht durch Vermehrung der zum Aufschluß verwendeten Säuremenge sich das ganze Eisen in Sulfat überführen ließe und daß dadurch die nachteilige Einwirkung auf das entstandene Monocalciumphosphat begrenzt würde, wie es nach Tabelle 4 den Anschein hat.

Auch in dieser Richtung wurden einige Versuche gemacht, und zwar wurde der Versuch mit 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  herausgegriffen und bei sonst gleichen Bedingungen die Säuremengen gesteigert. Tabelle 16 zeigt übersichtlich die Ergebnisse.

Tabelle 16.

Knochenmehl angew.	Säure 55° Bé angew.	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ angew.	Schwund	Gesamt $\text{P}_2\text{O}_5$ im Superph.	Wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$ im Superph.	Wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$ in % der ges. $\text{P}_2\text{O}_5$	Wasserl. u. zitratl. $\text{P}_2\text{O}_5$ im Superph.	Wasserl. u. zitratl. $\text{P}_2\text{O}_5$ in % der ges. $\text{P}_2\text{O}_5$	Freie Säure im Superph.	Freie Säure in % der wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$
g	g	g	g	%	%	%	%	%	%	%
100	90	5,264	34,20	19,30	14,93	77,32	16,44	85,15	5,22	34,96
100	94	5,264	33,06	18,59	14,66	78,85	17,08	91,84	7,35	50,18
100	98	5,264	34,35	18,83	14,63	79,84	16,81	91,70	9,23	63,10
100	102	5,264	37,57	18,24	14,81	81,83	16,83	92,28	11,31	76,37

Eine Vergrößerung der Säuremenge um weitere 12% steigert allerdings die Ausbeute an wasserlöslicher  $\text{P}_2\text{O}_5$ , aber nur um etwa 4,5%; auch die wasser- und zitratlösliche  $\text{P}_2\text{O}_5$  nimmt zu, und zwar schon bei wenig mehr Säure, bleibt aber dann fast konstant, die Gesamtsteigerung beträgt etwa 6%. Die Menge der freien Säure und das Verhältnis der freien Säure zur wasserlöslichen steigt natürlich ebenfalls.

Der weitere Säurezusatz bewirkt also zwar eine gewisse Besserung des Aufschlußergebnisses, die Zunahme der freien Säure zeigt aber, daß die zugesetzte Säure, größtenteils als solche bestehen bleibt, und keine weitere Veränderung im Reaktionsprodukte hervorruft. Bei großen Eisenmengen im Rohphosphat kann also auch eine Vergrößerung der Säuremenge den Rückgang nicht verhindern. Es bleibt also nichts anderes übrig, als den Eisengehalt des Rohphosphates durch Mischung mit möglichst eisenfreiem Rohmaterial bis auf 2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  herunterzudrücken, denn erst unter dieser Grenze ist der Eisengehalt in bezug auf den Rückgang so gut wie unschädlich.

In der Industrie ist bisweilen versucht worden, schlecht aufgeschlossene oder zurückgegangene Ware durch nachträglichen Säurezusatz aufzubessern. Ein solches Verfahren muß nach den Ergebnissen unserer Versuche als aussichtslos gelten; man wird nur eine schmierige, schlecht verkäufliche Ware erhalten.

#### Zusammenfassung.

Wirken nach der Hauptgleichung auf 1 Mol  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  2 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein, so wird von der vorhandenen  $\text{P}_2\text{O}_5$  höchstens 95% in Monocalciumphosphat umgewandelt, 0,54% gehen in zitratlösliche Form über und 4,4% bleiben als Tricalciumphosphat unaufgeschlossen. Durch Ver-

größerung der Säuremenge nimmt die Vollständigkeit der Reaktion zwar zu, aber trotz großen Säureüberschusses bleiben immer noch etwa 2% Tricalciumphosphat bestehen, da sich durch gegenseitige Einwirkung der entstehenden Körper Gleichgewichtszustände ausbilden. Von den entstehenden Produkten: Monocalciumphosphat, Gips und Phosphorsäure wirken Phosphorsäure und Gips nicht aufeinander ein, wohl aber Gips auf Monocalciumphosphat, und zwar ziemlich kräftig, wodurch der völlige Aufschluß verhindert wird. Aber auch Tricalciumphosphat wirkt auf Monocalciumphosphat, wodurch bei schlechten Aufschlüssen Rückgangerscheinungen hervorgerufen werden. In der Hauptsache ist allerdings ein eintretender Rückgang auf größere Mengen von Sesquioxiden des Eisens und der Tonerde im Rohmaterial zurückzuführen. Die Sulfate von Eisen und Aluminium wirken auf Monocalciumphosphat und freie Phosphorsäure gar nicht oder wenig ein, dagegen wirken unzersetztes Eisenoxyd und Aluminiumoxyd oder Kaolin, und zwar besonders ersteres auf Monocalcium und freie Phosphorsäure, wodurch ein Rückgang der wasserlöslichen Phosphorsäure eintritt. Beim Aufschluß von Rohphosphaten, welche bis zu 2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthalten, ist die Ausbeute an wasserlöslicher  $\text{P}_2\text{O}_5$  zwar etwas geringer wie bei eisenfreien Phosphaten, der Unterschied ist aber nicht erheblich, da bei genügender Übersäuerung das Eisen größtenteils zu Sulfat aufgeschlossen wird und dadurch unschädlich ist; dagegen sinkt die Ausbeute an wasserlöslicher Phosphorsäure rapid mit steigenden Eisenoxydgehalten. An diesem Verhalten kann auch eine starke Übersäuerung nicht mehr viel bessern. Aluminiumverbindungen sind ohne Einfluß auf das Aufschlußergebnis. Das einzige Mittel, um den schädlichen Einfluß größerer Eisenmengen zu verhindern, ist die vorherige Vermischung der eisenhaltigen Phosphate mit sehr eisenarmem Rohmaterial, um den Eisenoxydgehalt bis auf etwa 2% herunterzubringen. [A. 12.]