

gesetz geleistet, und man wird aus den reichen Erfahrungen der vergangenen Jahre schöpfen und in absehbarer Zeit ein neues Gesetz schaffen, das zum mindesten einen erheblichen Teil der bisher vorhandenen Zweifelpunkte und Schwierigkeiten ausschalten wird

und damit in Verbindung mit einer erstrebten Konsolidierung der Rechtsprechung der Gerichte auf dem Patentgebiet einen weiteren Schritt tun, um guten und wirksamen Schutz der Erfindungen herbeizuführen.

[A. 61.]

Untersuchungen über Umsetzung von Rohphosphat mit Schwefelsäure¹⁾.

Von WILH. STOLLENWERK.

Pflanzenernährungsinstitut Hohenheim.

(Eingeg. 8. Sept. 1926.)

In den nachfolgenden Zeilen soll erörtert werden, ob das übliche Verfahren, mittels der Schwefelsäure aus Rohphosphaten lösliche Phosphorsäure zu erhalten, sei es in Gestalt der reinen Säure, sei es in Form von Salzen, nicht verbesserungsfähig sei.

Ehe auf die Untersuchungen eingegangen wird, vergegenwärtigen wir uns zuerst den gewöhnlichen Fabrikationsgang und die Gründe, weshalb von diesem Gange nicht abgegangen wird.

Bei der Herstellung der Phosphorsäure aus Rohphosphaten oder Knochenasche wird in den einzelnen Industrien im wesentlichen, abgesehen von kleineren Abweichungen, überall nach derselben Vorschrift gearbeitet. Es wird nämlich das Rohphosphat in die Menge Wasser eingemahlen, die notwendig ist, um einen gut rührbaren Brei zu erhalten. Sodann wird mit einer Schwefelsäure von 15–22° Bé, d. h. von einem spezifischen Gewicht von 1,12–1,18, der Aufschluß bewirkt. Nach etwa einhalbstündigem Rühren wird nach einer vorhergehenden Probe die ganze Masse filtriert, und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat, welches 6–12% P_2O_5 enthält, wird in Bleipfannen bis zu 50° Bé = 1,53 spezifisches Gewicht eingedampft. Bei dieser Arbeitsweise ist entsprechend der Löslichkeit des Gipses keine reine Säure zu erhalten. Über diese Löslichkeitsverhältnisse ist in der Literatur wenig bekannt²⁾. Die Umsetzungstemperatur der Phosphate mit Schwefelsäure soll möglichst niedrig, unter 40°, gehalten werden; sodann soll auf möglichst schnelles Arbeiten geachtet werden, wenn in der Rohware Eisen und Aluminium enthalten ist. Bei höherer Temperatur sollen Eisen und Aluminium in Lösung gehen und sich bei längerer Einwirkung auf die Phosphorsäure als unlösliches Eisen- bzw. Aluminiumphosphat ausscheiden. So wird von Schucht folgende Tabelle für ein Dührner Phosphat mit 13% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ angegeben³⁾:

| Rührdauer | $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ in der Lauge Proz. | SO_3 in der Lauge Proz. | P_2O_5 im Rückstand Proz. |
|------------|--|---------------------------------|-----------------------------------|
| 30 Minuten | 0,37 | 0,95 | 0,88 |
| 1 Stunde | 0,38 | 0,85 | 1,12 |
| 2 Stunden | 0,41 | 0,68 | 1,20 |
| 3 " | 0,44 | 0,60 | 1,33 |
| 4 " | 0,48 | 0,53 | — |

Aus der Tabelle geht nicht hervor, worauf sich die Prozente beziehen. Vergleicht man die in Schucht vorhergehenden Angaben, daß ein Helmstedter Koproolith, der etwa 7% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ enthält, eine Säure vom spezifischen Gewicht 1,615 mit 2,78% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ er-

gibt, so können sich die Zahlen der Tabelle nur auf die ursprüngliche Menge Eisen und Phosphorsäure beziehen. Also von den angesetzten 1600 kg Phosphat mit 208 kg Eisen- und Aluminiumoxyd waren nach 20 Minuten 0,77 kg und nach 4 Stunden 1 kg in Lösung gegangen, die Zunahme betrug demnach 0,11%, und entsprechend stieg der Gehalt an Phosphorpentoxid im Rückstand von 2,83 kg in 20 Minuten auf 4,23 kg oder um 45%, berechnet auf die Gesamtmenge von 321 kg angewandter P_2O_5 . Daß aber auch hohe Temperaturen und Konzentration der Schwefelsäure nicht solchen Einfluß auf die Umsetzung haben, wie behauptet wird, geht aus den eigenen Versuchsdaten hervor, die später beschrieben werden. Der Verlust an P_2O_5 wird zwar größer als der in der Schuchtschen Tabelle angegebene, doch bleibt er bei Umsetzungen bis zu 60° noch innerhalb der Grenzen, mit denen man in der Industrie zu rechnen pflegt. In besonders günstigen Fällen steigt die Ausbeute auf 93–95%.

Wie oben gesagt, wurde die zuerst niedrigprozentige Säure nach der Filtration des Aufschlusses eingedampft, und zwar mußte die gesamte Menge auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens eingengt werden. Rechnet man mit einer achtfachen Verdampfung, so braucht man für 100 kg konzentrierter Phosphorsäure etwa 63 kg Kohle, also bei einer täglichen Produktion von 1500 kg sind rund 950 kg notwendig. Diese bisher notwendige Ausgabe zu verringern oder ganz zu beseitigen, war das erstrebte Ziel.

Die Untersuchungen wurden in der Weise ange stellt, daß die Abhängigkeit der Umsetzung bei verschiedenen Temperaturen von der Konzentration der Schwefelsäure festgestellt wurde. Zur Benutzung gelangten eine Schwefelsäure von 42% SO_3 oder dem spez. Gew. 1,41 (= 42° Bé) und von 28,7% oder dem spez. Gew. 1,265 (= 30° Bé). Die erstere Konzentration bildete die äußerste Grenze; denn es gab ein Rohphosphat mit dem zugehörigen Gewicht dieser Schwefelsäure einen noch gut rührbaren Brei. Bei stärkerer Schwefelsäure ballte sich das Phosphat zu Klumpen (im Großbetrieb kann dieser Übelstand mittels technischer Einrichtungen behoben werden), so daß von einer richtigen Vermengung und einwandfreien Einwirkung der Aufschlußsäure keine Rede sein konnte.

Nach Untersuchungen, die von Schucht⁴⁾ angegeben sind, verhalten sich verschiedene Phosphate nicht gleichmäßig bei Behandlung mit Schwefelsäure in der Kälte. So gibt er an:

| H_2SO_4 ° Bé | 1 | 2 | 3 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Floridaphosphat. | 83,3 | 81,8 | 76,8 | 72,6 | 68,3 | 67,4 | 64,2 | 58,7 | 48,5 | 45,7 |
| Algierphosphat. | 77,9 | 61,2 | 58,1 | 57,7 | 52,3 | 52,3 | 51,9 | 44,1 | 40,4 | 38,6 |
| Ozeanphosphat. | 89,4 | 78,8 | 78,3 | 71,5 | 70,5 | 70,0 | 67,4 | 63,3 | 61,7 | 57,2 |

⁴⁾ l. c. S. 364.

¹⁾ Aus der Habilitationsschrift an der Landw. Hochschule Hohenheim.

²⁾ Taber, J. phys. Chem. 10, 626 [1906]. Ref. nach Gmelin-Kraut II, 239 [1909].

³⁾ Schucht, Fabrikation des Superphosphates 1909, S. 232.

Die Zahlen geben immer die prozentuale Umsetzung der vorhandenen Phosphorsäure als Pentoxyd an und sind nach halbstündigem dauernden Rühren erhalten. Wegen dieses Verhaltens verschiedener Phosphate wurden zur Untersuchung vier Sorten benutzt, welche im nachfolgenden mit R I, R II, R III und R IV bezeichnet sind. Die Zusammensetzung der einzelnen Phosphate ist folgende (in Prozenten):

Tabelle 1.

| | R I Florida- phosphat | R II Algier- phosphat | R III Deutsches Phosphat | R IV Koprolith |
|---|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------|
| H ₂ O | 0,65 | — | — | — |
| Glühverlust | 0,74 | 5,03 | — | — |
| SiO ₂ | 6,93 | 28,40 | 25,34 | — |
| Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ | 1,78 | 2,79 | 16,75 | 25,9 |
| CaO | 47,54 | 44,68 | 22,80 | 28,0 |
| P ₂ O ₅ | 35,43 | 30,36 | 1907 | 16,5 |
| SO ₃ | 1,98 | — | — | — |
| F | 3,04 | — | — | — |
| MgO | 0,72 | — | — | 1,3 |

Löslichkeitsuntersuchungen bei verschiedenen Temperaturen.

Die Arbeitsweise war eine zweifache. Bei der ersten wurde das Rohmaterial mit einer solchen Menge Wasser angerührt, daß bei Zugabe der theoretischen Menge Schwefelsäure (66° Bé) eine solche mit 42% SO₃ entstehen konnte. Da hierbei mehr oder weniger hohe Temperaturen entstanden, fand diese Arbeitsweise nur zu den Löslichkeitsbestimmungen bei höherer Temperatur Anwendung. — Bei der zweiten Arbeitsart wurde zuerst die Schwefelsäure von 42% SO₃ hergestellt, diese auf die Reaktionstemperatur gebracht und schließlich unter Umrühren das Phosphat zugegeben. In beiden Fällen dauerte die Herstellung der Mischung etwa 5 Minuten. Die in den nachfolgenden Tabellen angegebenen Zeiten rechnen von der Herstellung des homogenen Aufschlußgemisches an. Zwecks Analyse wurde der Brei filtriert und mit Wasser von der Reaktionstemperatur bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Die Filtration einschließlich Auswaschen, dauerte im Durchschnitt $\frac{1}{4}$ Stunde. Da bei allen Versuchen gleichmäßig gearbeitet wurde, kann ein Fehler, der durch die infolge Auswaschens entstandene verdünnte Säure bedingt sein könnte, überall sich nur in derselben Richtung geltend machen. Die gefundenen Zahlen geben daher ein richtiges Vergleichsmaterial.

Zuerst wurde als Reaktionstemperatur die des Zimmers gewählt, die zwischen 16 und 18° schwankte. Die verschiedenen Ansätze der Tabelle 2 wurden gleich lang $\frac{1}{4}$ Stunde gerührt und dann sofort filtriert. Dabei ergab sich überall das gleiche Bild, daß nur etwa 60% der vorhandenen Phosphorsäure freigemacht wurden⁵⁾, gleichgültig ob mehr oder weniger und verschiedene Phosphate angewandt wurden. Untersucht wurde bei einigen Versuchen zur Kontrolle auch der gewogene Rückstand.

Tabelle 2.

| Phosphat | Angewandt | | In Lösung | Kontroll- | Umsatz: Proz. |
|----------|-----------|-------------------------------------|---------------------------------|---|--|
| | g | mit g P ₂ O ₅ | g P ₂ O ₅ | analyse g P ₂ O ₅ im Rückstand | der ange- wandten P ₂ O ₅ |
| R II | 100 | 30,36 | 19,4 | — | 63,5 |
| " | 100 | 30,36 | 18,1 | 11,7 | 59,2 |
| " | 100 | 30,36 | 19,7 | — | 65,0 |
| " | 200 | 60,72 | 39,0 | 21,65 | 64,2 |
| R I | 100 | 35,43 | 20,2 | — | 57,2 |

Diese Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit den in der obigen von Schucht stammenden Tabelle überein, trotzdem die Einwirkung nur halb so lange stattfand.

Dies Bild ändert sich jedoch, wenn man nicht sofort nach dem Rühren filtriert, sondern die Masse eine Zeit-

lang bei der gleichen Temperatur von 18–20° stehen läßt. Die folgende Tabelle und die graphische Darstellung zeigen die Versuchsergebnisse. Auch hier zeigt die Tabelle, daß Unterschiede bei verschiedenen Phosphaten wohl existieren, daß aber alle die gleiche Tendenz haben, sich stärker zu lösen.

Die gleichen Versuche wurden bei 30°, 60°, 70° und 100° angestellt; die Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen 3–7 angegeben und in der Fig. 1 graphisch dargestellt.

Tabelle 3.

| Phosphat | Angewandt | | In Lösung | Dauer des | Umsatz: Proz. |
|----------|-----------|-------------------------------------|---------------------------------|-----------------|--|
| | g | mit g P ₂ O ₅ | g P ₂ O ₅ | Stehens Std. | der ange- wandten P ₂ O ₅ |
| R I | 100 | 35,43 | 29,9 | $\frac{1}{2}$ | 84,1 |
| " | 100 | 35,43 | 34,2 | $\frac{3}{4}$ | 96,2 |
| " | 100 | 35,43 | 34,8 | 1 | 98,0 |
| R II | 100 | 30,36 | 24,8 | $\frac{1}{2}$ | 81,6 |
| " | 100 | 30,36 | 29,7 | $\frac{3}{4}$ | 97,7 |
| " | 100 | 30,36 | 30,2 | 1 | 99,4 |
| " | 100 | 30,36 | 30,0 | 1 | 98,9 |
| R IV | 100 | 16,50 | 13,5 | $\frac{1}{2}$ | 82,0 |
| " | 100 | 16,50 | 16,2 | 1 | 98,6 |

Tabelle 4.

Löslichkeit bei 30°.

| | | | | | |
|-------|-----|-------|------|---------------|------|
| R II | 100 | 30,36 | 21,6 | 0 | 71,6 |
| " | 100 | 30,36 | 27,0 | $\frac{1}{4}$ | 89,0 |
| " | 100 | 30,36 | 28,6 | $\frac{1}{2}$ | 94,2 |
| " | 100 | 30,36 | 28,8 | 1 | 95,0 |
| R III | 100 | 19,07 | 17,1 | $\frac{1}{2}$ | 90,0 |

Tabelle 5.

Löslichkeit bei 60°.

| | | | | | |
|------|-----|-------|------|---------------|------|
| R II | 100 | 30,36 | 24,4 | 0 | 80,5 |
| " | 100 | 30,36 | 24,8 | $\frac{1}{4}$ | 87,7 |
| " | 100 | 30,36 | 26,7 | $\frac{1}{2}$ | 88,0 |
| " | 100 | 30,36 | 27,1 | 1 | 89,4 |

Tabelle 6.

Löslichkeit bei 70°.

| | | | | | |
|------|-----|-------|------|---------------|------|
| R II | 100 | 30,36 | 24,8 | $\frac{1}{4}$ | 81,7 |
| " | 100 | 30,36 | 25,6 | $\frac{1}{2}$ | 84,5 |

Tabelle 7.

Löslichkeit bei 100°.

| | | | | | |
|-----|-----|-------|-------|---|------|
| R I | 100 | 35,43 | 31,20 | 1 | 88,0 |
| " | 100 | 35,43 | 33,15 | 3 | 93,7 |
| " | 100 | 35,43 | 33,15 | 3 | 93,7 |
| " | 100 | 35,43 | 34,35 | 5 | 97,2 |
| " | 100 | 35,43 | 34,20 | 5 | 96,5 |

Aus der Fig. 1, in die die Werte der Löslichkeit niedergelegt sind, erkennt man am besten die Einwirkung der Temperatur. Bei 18° erhält man in $\frac{3}{4}$ Stunden schon 97% Umsatz, während bei 30° in derselben Zeit etwa 94%, bei 60° etwa 89%, bei 70° etwa 84% und bei 100° noch weniger erzielt wird. — Alle Bestimmungen zeigen das gleiche Bestreben, 100% igen Umsatz zu erzielen; die Löslichkeitskurve von 100° zeigt, daß erst in 5 Stunden über 97% gewonnen werden.

Man erhält also in der Kälte immer bessere Resultate als in der Hitze während der gleichen Einwirkungszeit. Nur die erste Einwirkung in der Hitze ist stärker, denn in der Kälte (18°) erhält man in der Zeit 0 nur etwa 60%, bei 60° etwa 70% und bei 100° (wenn man aus der Zeichnung interpoliert) über 80% der vorhandenen Phosphorsäure.

Aus der Tabelle 2 geht hervor: Das wesentliche Moment einer vollständigen Umsetzung in der Kälte mit stärkerer Schwefelsäure ist ein längeres ruhiges Stehen. Bei alleinigem viertelstündigem Rühren setzt sich etwa zwei Drittel der gesamten Phosphorsäure um, so daß die Umsetzung in zwei Teilreaktionen vor-

⁵⁾ s. Schucht, S. 73.

sich zu gehen scheint. Daß tatsächlich das ruhige Stehen die Ursache der größeren Umsetzung ist, geht aus einem Vergleich der Tabellen 2 und 3 mit der von Schucht angegebenen (s. S. 613) hervor.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß Schucht bei seinen Bestimmungen die Phosphorsäure nach dem Umsatz mit Schwefelsäure im Filtrate des Aufschlusses bestimmte, ohne den Rückstand auszuwaschen. Nur bei den analogen Versuchen mit Phosphorsäure stellte er die im Rückstand ungelöst verbliebene Phosphorsäure fest; in diesem Falle ist wahrscheinlich der Rückstand ausgewaschen worden.

Ob der Verlauf der Umsetzung tatsächlich in zwei Teilreaktionen, und in welchen, stattfindet, ist durch später mitgeteilte Versuche zu klären versucht worden.

Die gleichen Untersuchungen wurden statt mit einer Schwefelsäure von 42% SO_3 mit einer von 28,7% vorgenommen. Hierbei genügten schon zwei Punkte der Löslichkeitskurve, weil aus diesen der Unterschied zwischen den beiden Konzentrationen eindeutig hervorging, und außerdem das Hauptaugenmerk auf die höhere Konzentration gerichtet war (vgl. Fig. 2 und 3).

Tabelle 8.
Löslichkeit bei 18–20°.

| Phosphat | Angewandt | | In Lösung g P_2O_5 | Dauer des Stehens Std. | Umsatz: Proz. der angewandten P_2O_5 |
|----------|-----------|------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|---|
| | g | mit g P_2O_5 | | | |
| R II | 100 | 30,36 | 28,0 | 0 | 92,25 |
| " | 100 | 30,36 | 29,5 | $\frac{1}{4}$ | 97,3 |
| " | 100 | 30,36 | 29,9 | $\frac{1}{2}$ | 98,6 |

Tabelle 9.
Löslichkeit bei 30°.

| Phosphat | Angewandt | | g Rück- stand | mit g P_2O_5 | Dauer Std. | Umsatz |
|----------|-----------|------------------------------|------------------|---------------------------------|---------------|--------|
| | g | mit g P_2O_5 | | | | |
| R II | 100 | 30,36 | 135 | 2,88 | 0 | 90,7 |
| " | 100 | 30,36 | 130 | 1,26 | $\frac{1}{4}$ | 95,8 |

Tabelle 10.
Löslichkeit bei 60°.

| R II | Angewandt | | g Rück- stand | mit g P_2O_5 | Dauer Std. | Umsatz |
|------|-----------|------------------------------|------------------|---------------------------------|---------------|--------|
| | g | mit g P_2O_5 | | | | |
| " | 100 | 30,36 | 120 | 2,68 | 0 | 91,4 |
| " | 100 | 30,36 | 140 | 1,94 | $\frac{1}{4}$ | 93,7 |
| " | 100 | 30,36 | 140 | 0,94 | $\frac{1}{2}$ | 97,0 |

Aus der Fig. 2 geht das gleiche Ergebnis hervor wie aus der Fig. 1, daß mit zunehmender Temperatur die Umsetzung langsamer verläuft. Der höheren Konzentration der Schwefelsäure gegenüber verläuft die Umsetzung jedoch bei allen Temperaturen schneller, wenigstens bei kurzer Dauer der Reaktion, bei längerer Einwirkung — bei 18 und 30° schon nach $\frac{1}{4}$ Stunden — erreichen sie den gleichen prozentualen Umsatz.

Löslichkeitsbestimmungen der Rohphosphate durch Phosphorsäure und Schwefelsäure zusammen.

Nachdem die Verhältnisse der Löslichmachung von Rohphosphat durch Schwefelsäure festgelegt waren, wurde noch die Einwirkung bei Gegenwart von Phosphorsäure untersucht. Es ist bekannt, daß Pphosphorsäure, und zwar schon eine mit 5–10% P_2O_5 , das Tri-

calciumphosphat ganz zu Monocalciumphosphat umsetzt⁶⁾.

Die in der folgenden Tabelle 11 wiedergegebenen Versuche wurden in der Weise gemacht, daß einmal das Phosphat

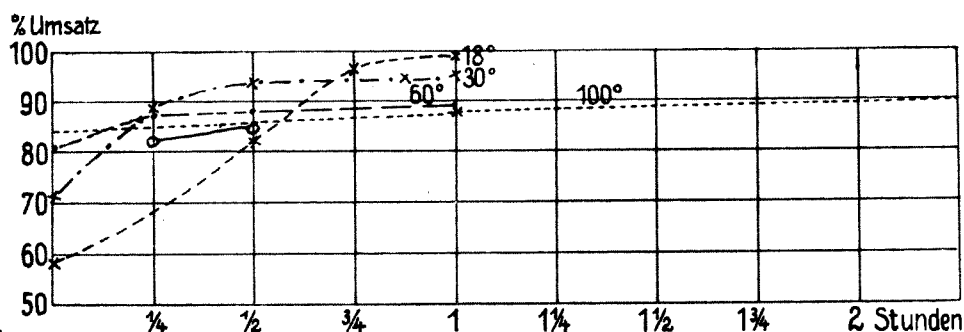


Fig. 1.

zuerst mit Phosphorsäure gemischt und dann die nötige Menge Schwefelsäure zugegeben wurde; das zweitemal wurde zuerst die Phosphorsäure mit Schwefelsäure gemischt, und dann die der Schwefelsäure entsprechende Menge Phosphat zugegeben. Die Versuche wurden alle nur bei einer Temperatur von 20° gemacht.

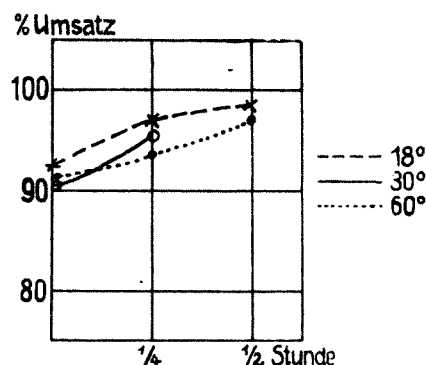


Fig. 2.

Tabelle 11a.

| Phosphat | Angewandt | | H_3PO_4 | | In Lösung g P_2O_5 | Dauer des Stehens Std. | Umsatz in Prozenten |
|----------|-----------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------------------|------------------------------|------------------------|
| | g | g P_2O_5 | g | g P_2O_5 | | | |
| R I | 100 | 35,43 | 54 | 12,7 | 44,2 | $\frac{1}{4}$ | 90,0 |
| R I | 100 | 35,43 | 53 | 12,3 | 45,1 | $\frac{1}{2}$ | 92,7 |
| R II | 100 | 30,36 | 54 | 12,7 | 43,06 | $\frac{1}{2}$ | 92,4 |

Bei den in der vorhergehenden Tabelle angegebenen Versuchen mußte gekühlt werden, weil die Temperatur über 20° bei der Zugabe der Schwefelsäure stieg. Bei den nachfolgenden Versuchen dagegen war das kalte Ge-

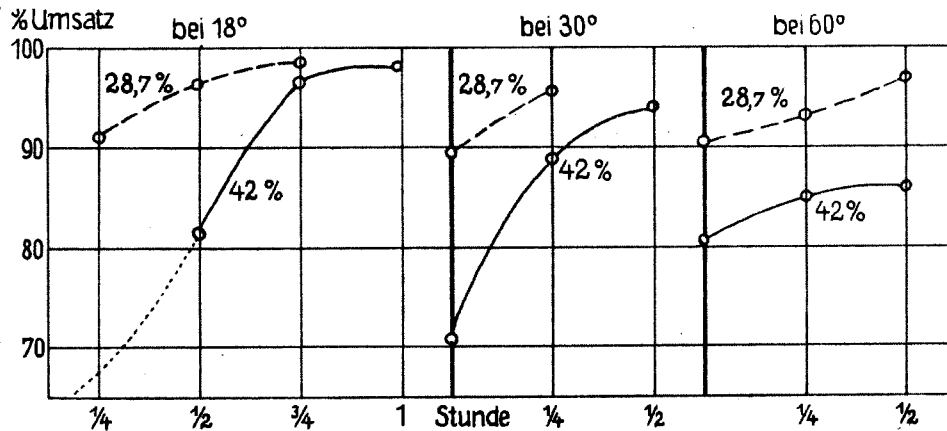


Fig. 3.

misch von Phosphor- und Schwefelsäure mit dem Phosphat versetzt; so daß keine wesentliche Temperaturerhöhung stattfand.

⁶⁾ Schucht, l. c. S. 364.

Tabelle 11b.

| Phosphat | Angewandt | | H_3PO_4 | | Rückstand g P_2O_5 | Umsatz in Prozenten |
|----------|-----------|------------|-----------|------------|-------------------------|------------------------|
| | g | g P_2O_5 | g | g P_2O_5 | | |
| R I | 200 | 70,86 | 130 | 14,3 | 2,20 | 96,8 |
| R I | 200 | 70,86 | 240 | 32,3 | 4,59 | 93,7 |
| R I | 200 | 70,86 | 265 | 50,1 | 4,56 | 93,7 |

Diese drei Versuche waren alle gleichmäßig 1 Stunde lang sich selbst überlassen; der einzige Unterschied bestand in der verschiedenen großen Menge von vorgelegter Phosphorsäure. Aus beiden Tabellen geht hervor, daß sich auf beide Aufschlußweisen gleichgroße Ausbeute ergibt.

Für die Praxis ist daher die Möglichkeit gegeben, eine zuerst schwache Phosphorsäure zu konzentrieren. Wenn auch derartige Versuche schon gemacht worden sind⁷⁾, so ist durch die Möglichkeit, mit starker Schwefelsäure den Anfangsaufschluß zu erzielen, das Ergebnis erhalten, eine wesentlich höhere Konzentration der Phosphorsäure zu erzielen. Bobko und Sokolova erhielten nach 4—5 maligem Zusatz von Phosphat zu einer Phosphorsäure nur einen Auszug mit 22,79 % P_2O_5 , während nach meinen Untersuchungen bei Anwendung von starker Schwefelsäure bei einmaliger Zugabe eine Säure von 30 % P_2O_5 zu erhalten ist.

Löslichkeit der Eisenverbindungen beim Aufschluß.

Eng mit dem Aufschluß der Rohphosphate hängt die Frage der Löslichkeit der Eisen- und Aluminiumverbindungen zusammen, worauf schon eingangs hingewiesen wurde. Angaben, die von Schucht⁸⁾ stammen, zeigen ein langsames Ansteigen der Löslichkeit mit der Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure. Da im Verlauf der vorliegenden Arbeit unter anderm auch bei höheren Temperaturen gearbeitet wurde, lag es nahe, auch den Einfluß der Temperatur auf Eisenverbindungen zu studieren. Zu diesem Zwecke wurden die verschiedenen Lösungen von Aufschlüssen auf Eisengehalt geprüft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 12 zusammengestellt. In ihr ist in der ersten Rubrik die Tabelle angegeben, aus welcher die Lösung stammt. Zuerst sind Lösungen untersucht worden, die bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden, sodann diejenigen, bei denen mit verschiedenen Mengen Phosphorsäure und Schwefelsäure aufgeschlossen wurde.

Tabelle 12.

| Versuch Tabelle | Nr. | Phosphat | Angewandt | | Temperatur | Dauer Std. | in Lösung g Fe_2O_3 | Proz. d. angewandten g Fe_2O_3 |
|--|-----|----------|-----------|-------------|------------|---------------|--------------------------|-------------------------------------|
| | | | g | g Fe_2O_3 | | | | |
| 4 | — | R III | 100 | 16,75 | 30 | $\frac{1}{2}$ | 0,70 | 4,8 |
| — | — | " | 100 | 16,75 | 60 | $\frac{3}{4}$ | 1,30 | 7,8 |
| 7 | 4 | R I | 100 | 1,78 | 100 | 5 | 1,05 | 59,0 |
| mit verschiedenen Mengen Phosphorsäure | | | | | | | | |
| 11 a | 1 | R I | 100 | 1,78 | 20 | $\frac{1}{2}$ | 0,51 | 28,6 |
| 11 a | 3 | R II | 100 | 2,79 | 20 | $\frac{1}{3}$ | 0,64 | 23,0 |
| 11 b | 1 | R I | 200 | 3,56 | 20 | 1 | 1,10 | 31 |
| 11 b | 2 | " | 200 | 3,56 | 20 | 1 | 1,23 | 34,5 |
| 11 b | 3 | " | 200 | 3,56 | 20 | 1 | 1,63 | 45,6 |

Die vorstehenden Zahlen zeigen deutlich, daß die Löslichkeit sowohl von der Reaktionsdauer als auch von

⁷⁾ Bobko und Sokolova, Die Bereicherung des Phosphorsäureauszuges aus Phosphorit mittels wiederholter Aufschlüssen, Moskau 1921. Verschiedene Versuche mit Rohphosphaten, S. 112.

⁸⁾ l. c. S. 232.

der Temperatur abhängt. Dabei ist es gleichgültig, ob viel oder wenig Eisen vorhanden ist. Wenn auch die prozentuale Löslichkeit steigt, so bleibt die absolute Menge bei gleicher Einwirkungsdauer der Schwefelsäure die gleiche, sowohl bei eisenarmen wie reichen Phosphaten. Bobko und Sokolova fanden bei mehrmaligem Aufschluß zwischen 2,64 und 5,50 % Fe_2O_3 ⁹⁾, welche Angaben mit meinen Befunden übereinstimmen, da die Lösung im allgemeinen zwischen 70 und 75 ccm oder 90—105 g schwankten. In ihrer Arbeit allerdings, in der sie das Verhalten der Sesquioxide gegen verdünnte Schwefelsäure studierten¹⁰⁾, erhalten sie etwas andere Resultate. Nach dem deutsch verfaßten Resumé extrahierten sie die Phosphorite und die daraus hergestellten Superphosphate mit 2-, 4-, 8- und 16% iger Salzsäure und fanden, daß aus Phosphoriten 23,35—45,25 %, aus Superphosphaten 2—3 mal soviel bis zu 89,04 % extrahiert wurden. Hieraus schlossen sie, daß bei der Bereitung der Superphosphate der größte Teil der Eisen- und Aluminiumoxyde zersetzt wird. Diesem Befunde widersprechen einmal die von Schucht angegebenen Zahlen, nach denen nur 1,33 % in 3 Stunden in Lösung gingen¹¹⁾; sodann aber sind die oben angeführten eigenen Angaben hiermit nicht ohne weiteres in Einklang zu setzen. Die von mir gefundenen Resultate können nicht direkt mit Schuchts und der Russen Angaben verglichen werden, da hier mit stärkerer Schwefelsäure gearbeitet wurde. Jedoch ist es unwahrscheinlich, daß starke Schwefelsäure weniger Sesquioxide als verdünnte löst.

Um ein wirkliches Bild zu erhalten, hätten sämtliche Angaben nicht in Prozenten der ursprünglichen Menge Fe_2O_3 , sondern in absoluten Größen gemacht werden müssen; denn bei einem Phosphat mit wenig Eisengehalt wird sich prozentual eine große, bei einem mit großem Eisengehalt kleine Menge umsetzen, wie die Tabelle 12 zeigt.

Fassen wir nochmals das Ergebnis zusammen, so lautet dies, die Benutzung konzentrierter Schwefelsäure bildet mit Rücksicht auf den Eisengehalt der Phosphate kein Hindernis, um möglichst eisenfreie Phosphorsäure zu erhalten.

Untersuchungen zur Klärung des Umsetzungsvorganges zwischen Tricalciumphosphat und Schwefelsäure.

Auf Seite 615 wurde versucht, den Umsetzungsvorgang zwischen Phosphat und Schwefelsäure so zu erklären, daß dieser in zwei Phasen verläuft. Für diesen geteilten Reaktionsverlauf könnte rein qualitativ sprechen, daß die äußere Beschaffenheit des ganzen Gemisches beim Rühren naß und klebrig bleibt, dagegen beim Stehen langsam erhärtet.

Die erste Phase, bei der nur zwei Drittel der Phosphorsäure freigemacht werden, verläuft sehr schnell, so daß diese nur bei sofortiger Filtration erfaßt wird, während die zweite längere Zeit benötigt. Um dies analytisch zu belegen, wurde in einem Filtrat eines Aufschlusses, welches aus Originalfiltrat und Waschwasser bestand, die Schwefelsäure bestimmt. Bei dieser Bestimmung war zu berücksichtigen, wieviel Gips durch die Phosphorsäure und das Waschwasser gelöst wurde. Das Wasser konnte unberücksichtigt bleiben, da erst durch 386 Teile 1 Teil $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ gelöst wird und nur 150 g Wasser benutzt wurden. Das gesamte Filtrat hatte ein spez. Gew. von 1,083. Angewandt waren 78 g

⁹⁾ l. c. S. 112. ¹⁰⁾ l. c. S. 32—37. ¹¹⁾ l. c. S. 232.

Schwefelsäure zu 78% = 60,44 g Schwefelsäure (100%). In Lösung wurden gefunden 6,56 g Schwefelsäure, also verbraucht 53,79 g. Berücksichtigt man die von Taber¹²⁾ angegebene Löslichkeit des Gipses in Phos-

H_2SO_4 , also in 200 ccm 0,76 g H_2SO_4 ; entsprechend sind in Lösung 5,80 g oder 9,6% freie Schwefelsäure. Nach beiden Rechnungen ergibt sich also ein Mehrverbrauch von etwa 30% Schwefelsäure. Wenn auch hier wieder

Tabelle 13.

| g P_2O_5 | Im Liter sind enthalten | | | Spez. Gewichte | | H_3PO_4 bei 20° |
|------------|------------------------------------|--|------|---|--------|-------------------|
| | Tabers Beobachtungen bei 25° | g $CaSO_4$ eigene Beobachtungen 25° | 20° | von $H_3PO_4 + CaSO_4$ eigene Beobachtungen | Tabers | |
| 515 | — | — | 2,42 | 1,543 | — | 1,543 |
| 494,6 | 5,573 | — | — | — | 1,344 | 1,513 |
| 435 | — | 5,00 | — | 1,441 | — | 1,439 |
| 415 | — | — | 4,82 | 1,403 | — | 1,402 |
| 395,7 | 6,848 | — | — | — | 1,230 | 1,377 |
| 385 | — | 6,28 | — | 1,374 | — | 1,375 |
| 312 | 7,965 | — | — | — | 1,221 | 1,283 |
| 310 | — | 7,40 | 6,32 | 1,302 (20°) | — | — |
| | | | | 1,297 (25°) | — | 1,28 |
| 260 | — | 8,71 | — | 1,248 | — | 1,226 |
| 204,9 | 8,383 | — | — | — | 1,145 | 1,174 |
| 187 | — | 8,96 | — | 1,161 | — | 1,149 |
| 145,1 | 7,920 | — | — | — | 1,106 | 1,118 |
| 105,3 | 7,418 | — | — | — | 1,075 | 1,040 |
| 104 | — | — | 5,40 | 1,085 | — | 1,083 |
| 55 | — | 6,29 | — | 1,047 | — | 1,040 |
| 46,3 | 5,760 | — | — | — | 1,035 | 1,033 |

phorsäure bei einem spez. Gew. von 1,083, welche mit etwa 7,49 g = 5,38 g Schwefelsäure-Liter angegeben ist, so wären in den 200 ccm untersuchten Filtrates 1,08 g H_2SO_4 an Calcium gebunden. Die nicht gebundene oder freie Schwefelsäure betrug also 5,48 g, d. h. von der angewandten Menge Schwefelsäure waren, da der Rückstand ausgewaschen war, 9,07% unverbraucht in der Lösung, während es nach der Ausbeute an Phosphorsäure etwa 40% hätten sein müssen.

Da angenommen wurde, daß die Löslichkeitsbestimmungen Tabers nicht einwandfrei seien, wurden diese nachgeprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 und Fig. 4 angegeben; in der Tabelle sind die Angaben Tabers zur Gegenüberstellung mit angegeben. Die Bestimmung wurde bei zweierlei Temperaturen ausgeführt, bei Zimmertemperatur von 20° und bei der von Taber angegebenen von 25°.

Aus der vorhergehenden Fig. 4 sieht man, daß übereinstimmend bei sämtlichen Kurven bei 200 g P_2O_5 im Liter das Maximum der Löslichkeit liegt. Trägt man jedoch die spezifischen Gewichte nebst zugehörigem Gehalt an Pentoxyd in eine Zeichnung ein, s. Fig. 5, so fällt auf, daß das spezifische Gewicht trotz des gelösten Gipses nach Taber bedeutend geringer ist als das der reinen Phosphorsäure mit gleichem Pentoxydgehalt. Außerdem fällt auf, daß die Kurve nicht stetig verläuft, wie man erwarten sollte, sondern daß das spezifische Gewicht für eine Lösung mit etwa 300 und 400 g im Liter fast konstant bleibt, während die reine Säure eine Zunahme von 1,27 auf 1,37 zeigt.

Zieht man nun die hier gefundenen Werte für die Löslichkeit des Gipses in Rechnung, so ergibt sich für die obige Aufschlußsäure 5,4 g $CaSO_4$ im Liter oder 3,89 g

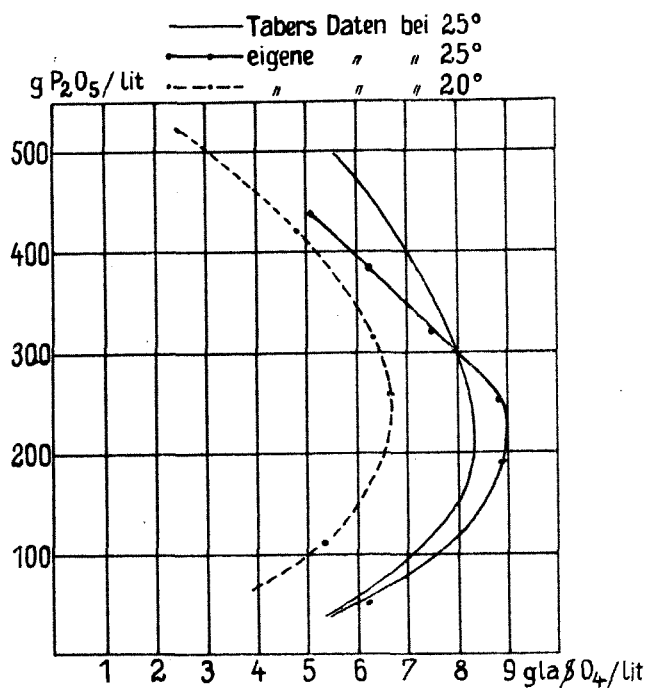
¹²⁾ s. S. 39.

Fig. 4.

die geringe Menge freier Schwefelsäure gefunden wird, so heißt dies, die Schwefelsäure, die nicht zur direkten Zersetzung des Phosphats verbraucht wird, muß irgendwie anders gebunden werden. Da die Kontrollanalyse fast denselben Schwefelsäurewert ergab (nämlich 6,61 g statt 6,65 g), also ein Analysenfehler nicht in Frage kam, auf Grund der vorstehenden Ergebnisse sich aber keine hinreichende Erklärung geben ließ, es sei denn, daß die nicht zur Freimachung der Phosphorsäure verbrauchte

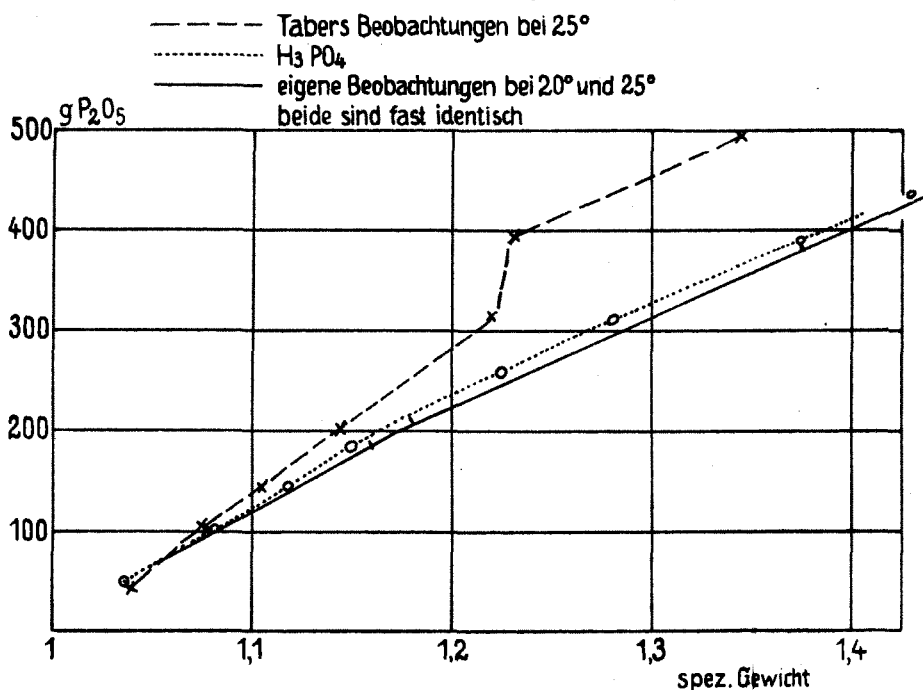
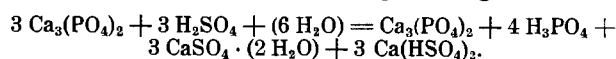


Fig. 5.

Schwefelsäure als festes Calciumhydrogensulfat oder komplex mit dem unaufgeschlossenen Phosphat gebunden sei, wurden nach zwei Richtungen Untersuchungen vorgenommen.

Zuerst wurde die Frage nach der Möglichkeit einer Bildung von festem $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ zu beantworten gesucht, also die Frage, ob die Reaktionsgleichung sein könnte:



Sodann wurde die Zusammensetzung der Filtrate zweier verschiedener Aufschlüsse, von denen der eine in der Kälte, der andere bei 50° verlaufen war, verglichen.

Zur Prüfung der ersten Ansicht wurde durch Versetzen von Calciumcarbonat mit Schwefelsäure und Wasser in verschiedener Menge untersucht, welche schwefelsaure Kalksalze sich bilden.

Die größte Schwierigkeit bestand hierbei in der Analyse. Der entstandene Bodenkörper mußte einerseits quantitativ erfaßt werden, andererseits aber auch die Lösung auf Gehalt an Calciumoxyd und Schwefeltrioxyd untersucht werden. Eine Filtration war wohl möglich, aber nicht die quantitative Trennung der Lösung vom Rückstand, da dieser durch jedes Waschmittel eine Veränderung erlitt; durch Wasser wurde ungelöster Gips gelöst, durch Alkohol gelöst gefällt. Ähnlich wirkten andere organische Lösungen, so daß man entweder zu viel oder zu wenig Bodenkörper fand. Daher kam als Analysenweg nur ein indirekter in Frage. Dieser wurde folgendermaßen eingeschlagen.

Angewandt wurden $a \text{ g CaO}$, $b \text{ g H}_2\text{SO}_4 = \frac{b}{1,84} \text{ ccm}$, $c \text{ g H}_2\text{O}$.

Nach der Gleichung $\text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ kommen auf $a \text{ CaO}: \frac{98 a}{56} \text{ g H}_2\text{SO}_4 (100\%) = \frac{100 \times 98 a}{95,6 \times 56 \times 1,84} \text{ ccm} (s = 1,94)$ und

es entstehen gleichzeitig $\frac{18 a}{56} \text{ ccm H}_2\text{O}$. Die ganze Lösung hat

demnach $\frac{b}{1,84} + c - \frac{100 \times 98 a}{95,6 \times 56 \times 1,84} + \frac{18 a}{56} \text{ ccm}$. Enthält 1 ccm

Filtrat $sg \text{ SO}_3$ und $tg \text{ CaO}$, so sind in dem ganzen Filtrat: der Klammerausdruck mal $sg \text{ SO}_3$ und mal $tg \text{ CaO}$. Die Differenz aus der angewandten und in Lösung gefundenen Menge SO_3 und CaO gibt die Zusammensetzung des Bodenkörpers. Dabei ist die Verschiebung der Lösungsmenge durch in Lösung gegangenen Gips unberücksichtigt gelassen, in der Annahme, daß diese nur unbedeutend sein würde.

In der Literatur sind von Verbindungen des Calciums und der Schwefelsäure außer CaSO_4 noch das saure Salz $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ und $\text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ beschrieben¹³⁾. Das erstere Salz schied sich aus einer Lösung von CaSO_4 in konzentrierter Schwefelsäure aus, nachdem diese einige Tage in der Wärme gestanden hatte. Das zweite Salz wurde von Schultz durch Eindampfen einer Lösung von 1 Teil CaSO_4 in 10 Teilen H_2SO_4 erhalten.

Bei der früher geschilderten Arbeitsweise der Umsetzung von Rohphosphat mit Schwefelsäure, die sich höchstens über einige Stunden erstreckte, ist daher kaum anzunehmen, daß sich Calciumbisulfat fest bilden werde. Das gleiche war ebenfalls von den nachfolgenden Versuchen zu erwarten. Bei diesen wurden je 5 g CaCO_3 mit der gleichen Menge Schwefelsäure und verschiedenen Mengen Wasser 24 Stunden bei 40° unter zeitweiligem Durchschütteln stehen gelassen. 40° wurde als Optimaltemperatur der früheren Versuche gewählt. Nach der Filtration wurde der abfiltrierte Bodenkörper gewogen, ohne daß irgendwie ausgewaschen wurde; um möglichst

Tabelle 14.

| Ausgangsmaterial | | | ccm | mit | | Rückstand | | |
|------------------------|-------------------------------------|-----------------------|--------------------|-------|-------------------|--------------|----------------|--------------------------|
| CaCO ₃ g | H ₂ SO ₄ g | H ₂ O g | Lösung berechn. | g CaO | g SO ₃ | gewo- gen | berech- net | Zusammen- setzung |
| 5,0261 | 27,6 | 0 | 13,12 | 0,06 | 22,0 | 8,73 | 7,20 | CaSO · 2H ₂ O |
| 4,9977 | 27,6 | 10 | 23,12 | 0,08 | 22,5 | 6,77 | 6,70 | CaSO ₄ |
| 5,0043 | 27,6 | 20 | 33,12 | 0,12 | 22,8 | 6,78 | 6,40 | CaSO ₄ |
| 5,0244 | 27,6 | 30 | 43,12 | 0,11 | 22,6 | 6,81 | 6,60 | CaSO ₄ |

¹³⁾ Berzelius, Ann. 46, 241; Schultz, Pogg. 133, 137.

die Feuchtigkeit zu entfernen, wurde 5–6 Stunden lang die Luft durchgesaugt. Im Filtrat wurde der CaO - und SO_3 -Gehalt bestimmt, und aus den Resultaten nach der vorher angegebenen Weise der Bodenkörper berechnet.

Ein zweiter Versuch wurde mit 5 g CaCO_3 und verschiedenen Mengen H_2SO_4 gemacht, um die Einwirkung eines Überschusses von Säure festzustellen. Auch hier wurde eine Temperatur von 40° eingehalten.

Tabelle 15.

| Ausgangsmaterial | | | ccm mit | | Rückstand | | | |
|------------------------|-------------------------------------|-----------------------|--------------------|-------|-------------------|--------------|----------------|----------------------|
| CaCO ₃ g | H ₂ SO ₄ g | H ₂ O g | Lösung berechn. | g CaO | g SO ₃ | gewo- gen | berech- net | Zusammen- setzung |
| 5,0000 | 36,8 | — | 18,2 | 0,083 | 25,0 | — | 6,6 | CaSO ₄ |
| 5,0004 | 55,2 | — | 28,2 | 0,210 | 48,5 | — | 6,4 | CaSO ₄ |
| 5,0095 | 92 | — | 48,2 | 0,459 | 68,0 | 5,777 | 5,69 | CaSO ₄ |
| 5,0002 | 92 | — | 48,2 | 0,430 | 67,7 | — | 5,70 | CaSO ₄ |

Aus beiden Tabellen ergibt sich demnach, daß bei der Umsetzung immer reines Calciumsulfat gebildet wird. Hieraus muß man schließen, daß auch bei der Rohphosphatumsetzung wahrscheinlich kein Calciumbisulfat entsteht. Dennoch kann man nicht ohne weiteres das Ergebnis auf die Phosphatumsetzung übertragen, da dort neben der Schwefel- noch Phosphorsäure vorliegt. Deshalb wurde noch ein Gemisch von Calciumcarbonat mit dem doppelten Äquivalent von Schwefelsäure und vier Drittel Äquivalent von Phosphorsäure in der Kälte angesetzt, entsprechend der Gleichung (s. linke Spalte) durchgerührt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte und filtriert. Angewandt wurden 28 g CaCO_3 , $55 \text{ g} (100\%) = 29,8 \text{ ccm H}_2\text{SO}_4 (1,70)$ und $36,8 \text{ g} (100\%) = 21,7 \text{ ccm H}_3\text{PO}_4 (1,70)$. Wenn sich festes Calciumhydrosulfat gebildet hätte, wäre das gesamte Flüssigkeitsvolumen von 77,9 ccm auf 62,4, bei Bildung von Calciumsulfat auf 70,1 ccm zurückgegangen. Da nun in einem Kubikzentimeter Filtrat 0,765 g H_2SO_4 gefunden wurden, wären im ersten Fall noch 33, im zweiten Fall noch 38 g Schwefelsäure vorhanden gewesen. Beide Zahlen widersprechen der gemachten Voraussetzung, da im ersten Fall 0 g, im zweiten 27 g Schwefelsäure hätten vorhanden sein müssen; es hat sich jedenfalls kein festes Calciumhydrosulfat gebildet. Damit ist aber gezeigt, daß die auf der linken Spalte dieser Seite angegebene Reaktionsgleichung nicht in Frage kommt.

Bei den nun von neuem angesetzten Aufschlüssen ergaben die Analysen der Filtrate folgende Zahlen:

1. bei dem in der Kälte verlaufenen Aufschluß:

21 g P_2O_5 ; 12,1 g H_2SO_4 ,

2. bei dem bei 50° verlaufenen Aufschluß:

23,8 g P_2O_5 ; 21,08 g H_2SO_4 .

In beiden Fällen waren 100 g Rohphosphat mit 35% P_2O_5 und 60,44 g $\text{H}_2\text{SO}_4 (100\%)$ angewandt worden.

Im ersten Fall waren also 80% der Schwefelsäure, im zweiten 65% verbraucht worden.

Danach sehen wir, daß der erste Fall (in der Kälte) dem auf S. 617/618 geschilderten ähnelt, wo allerdings etwa 90% Schwefelsäure verbraucht waren. Auf Grund dieser Analysen lassen sich zwei verschiedene Gleichungen angeben, welchen der Umsetzungsvorgang im wesentlichen entspricht, und zwar für die Reaktion in der Kälte:

$3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 9 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{CaHPO}_4 + 4 \text{H}_3\text{PO}_4 + 7 \text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$,
für die Reaktion in der Wärme:

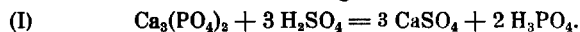
$3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 9 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{H}_3\text{PO}_4 + 6 \text{CaSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4$.
Nach diesen beiden Gleichungen werden im ersten Fall 77,77%, im zweiten Fall 66,66% Schwefelsäure zur Umsetzung nötig sein.

Wenn nun auch der Aufschlußvorgang im ersten Stadium erklärt ist, so aber doch nicht, weshalb in diesem Stadium nur zwei Drittel der Phosphorsäure frei werden.

Der Grund hierfür ließ sich mit Hilfe des Mikroskopes feststellen. Verglichen wurden zwei Proben von Rückständen, von denen der erste nach dem Aufschluß sofort filtriert war, der zweite dagegen längere Zeit gestanden hatte. Bei der ersten Probe fand man nur an vereinzelten Stellen Gipskristalle, während die zweite von diesen vollständig durchsetzt war. Darauf folgt, daß die starke Schwefelsäure nur bis zu einem gewissen Grade die Kraft hat, Phosphat aufzuschließen. Sind zwei Drittel der Phosphorsäure löslich gemacht, so ist gleichzeitig die Lösung sozusagen an Calciumsulfat (Anhydrit) übersättigt. Die vorhandene Schwefelsäure ist durch das nicht gebundene Wasser, welches mit der 78%igen Schwefelsäure in den Aufschluß kommt, zu verdünnt, um ohne weiteres den Rest des Phosphates umsetzen zu können. Durch das Rühren wird die Übersättigung an Anhydrit gefördert (ein Gegenstück ist z. B. eine an Natriumphosphat übersättigte Lösung, die in Bewegung nicht zur Kristallisation gelangt, dagegen sofort erstarrt, wenn die Lösung zur Ruhe gekommen ist). In der Ruhe dagegen bildet sich mehr oder weniger schnell Gips, die Schwefelsäure wird wieder konzentrierter und greift das restliche Phosphat wieder an.

Anwendung der chemischen Kinetik.

Die Umsetzung des Phosphats mit Schwefelsäure läßt sich in einer Gleichung ausdrücken:



Um bei einer Reaktion, wie sie durch vorliegende Gleichung gekennzeichnet ist, den Geschwindigkeitskoeffizienten zu bestimmen, ist zuerst zu entscheiden, ob wir es mit einer uni-, bi- oder höher molekularen Reaktion zu tun haben. Unimolekular ist eine Reaktion, wenn im System nur eine einzige Molekülart eine wesentliche Veränderung erleidet, und entsprechend bimolekular, wenn zwei Molekülarten sich wesentlich in ihrer Konzentration ändern. Im ersten Fall ist der Geschwindigkeitskoeffizient gegeben durch

$$(II) \quad \frac{dx}{dt} = k(a-x),$$

wo k der Koeffizient, a die Anfangskonzentration und $(a-x)$ die jeweilige Konzentration in Molen zur Zeit t bedeutet. Integriert erhält man hieraus für den Koeffizienten

$$(III) \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}.$$

Die durch obige Gleichung I wiedergegebene Reaktion wird man auf den ersten Blick für eine höher molekulare halten, da diese von zwei Molekülarten ausgeht, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und H_2SO_4 . Ziehen wir zum Vergleich eine Umsetzung heran, die als bimolekular bekannt ist, wie z. B. die Verseifung der Ester, so sehen wir den wesentlichen Unterschied, daß hier beide reagierenden Substanzen, Ester und Base, in Lösungen vorliegen und diese längere Zeit nebeneinander unverändert bestehen. Bei der hier zu besprechenden Reaktion (Gleichung I) liegt der Fall so, daß in der Lösung, die durch die linke Seite der Gleichung I wiedergegeben ist, praktisch nur die Schwefelsäure, also kein $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ enthalten ist, also auch nur eine einzige Molekülart ihre Konzentration ändert. Tatsächlich werden wir auch Tricalciumphosphat undissoziiert in Lösung haben, jedoch infolge der Schwerlöslichkeit nur zu einem geringen Teil, und daher, wie auch immer sich die Konzentration ändert, ohne Konzentrationsschwankungen. Wir sind daher zu der Annahme

berechtigt, daß wir es mit einer unimolekularen Reaktion zu tun haben, wie z. B. bei der Inversion des Rohrzuckers, wo das an der Reaktion teilnehmende Wasser im Überschuß vorhanden ist, so daß sich dessen Konzentration während des Reaktionsverlaufes praktisch nicht ändert.

Bei den nachfolgenden Berechnungen wurden Versuche benutzt, wie sie in den Tabellen S. 613 zusammengestellt sind. Zu den in diesen Tabellen angegebenen Zeiten sind noch 20 Minuten zugezählt, die, wie auf S. 613 angegeben, für Mischen und Filtration des Aufschlusses im allgemeinen nötig waren. Durch Einsetzen dieser Durchschnittszahl sind kleine Schwankungen des Geschwindigkeitskoeffizienten erklärt.

Als erster Versuch wurde zur Berechnung der aus Tabelle 3 für R I vorgenommen, in Verbindung mit den Zahlen aus Tabelle 2. Die angegebenen Molzahlen sind auch auf die Mengen zersetzten Phosphats bezogen, da sich das Phosphat in der gleichen Weise wie die Schwefelsäure verändert.

Tabelle 16.

| Zeit in Minuten | Angewandt | | | Molzahl a | a - x | $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ |
|-----------------|---------------|--------------------|-----------------|-----------|-------|--------------------------------------|
| | Rohphosphat g | Tricalciumphosphat | ccm Flüssigkeit | | | |
| 0 | 100 | 76 | 114,7 | 1,70 | | |
| 20 | 42,8 | 32,53 | 114,7 | | 0,77 | 0,0172 |
| 50 | 15,9 | 12,08 | 114,7 | | 0,33 | 0,0142 |
| 65 | 3,8 | 2,89 | 114,7 | | 0,132 | 0,0170 |
| 80 | 2 | 1,52 | 114,7 | | 0,103 | 0,0152 |
| | | | | | | Mittel 0,0159 |

Berücksichtigt man, daß ein mehr oder weniger von 3—4 Minuten in der Zeit eine vollständige Konstanz des Koeffizienten ergibt, so ist gezeigt, daß wir es mit einer unimolekularen Reaktion zu tun haben. Dies geht noch einleuchtender (s. linke Spalte d. S.) aus einer Gegenüberstellung der Werte hervor, die sich für eine bimolekulare Reaktion ergeben. Sind äquivalente Mengen der beiden Molekülgattungen vorhanden — hier also Schwefelsäure und Phosphat —, so gibt die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$(IV) \quad \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad \text{oder integriert} \quad (V) \quad \frac{x}{1(a-x)a}.$$

Für k ergeben sich für den gleichen Versuch nachstehende Zahlen:

Tabelle 17.

| Zeit in Minuten | 20 | 50 | 65 | 80 |
|-----------------|--------|--------|-------|-------|
| k | 0,0407 | 0,0618 | 0,247 | 0,408 |

Von einer Konstanz kann hier keine Rede sein.

Daß die Geschwindigkeitskonstante für den Reaktionsverlauf höherer Temperatur sich ebenfalls nach der Gleichung für unimolekulare Reaktionen berechnet, zeigen die nachstehenden Berechnungen für die in Tabelle 4 beschriebenen Versuche mit dem Phosphat R II bei 30°.

Tabelle 18.

| Zeit in Minuten | Angewandt | | | Molzahl a | a - x | $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ |
|-----------------|---------------|--------------------|-----------------|-----------|--------|--------------------------------------|
| | Rohphosphat g | Tricalciumphosphat | ccm Flüssigkeit | | | |
| 0 | 100 | 66,3 | 107,5 | 2,28 | — | — |
| 20 | 29 | 19,23 | 107,5 | | 0,66 | 0,0269 |
| 35 | 11 | 7,29 | 107,5 | | 0,2503 | 0,0273 |
| 50 | 5,8 | 3,84 | 107,5 | | 0,132 | 0,0247 |
| 80 | 5,0 | 3,31 | 107,5 | | 0,0813 | 0,0181 |

Gesamtittel 0,0252

Mittel der drei ersten Berechn. 0,0263

Auch diese Zahlen zeigen eine hinreichende Konstanz. Bei noch höherer Temperatur dagegen ist über-

haupt keine Konstanz mehr unter der Voraussetzung einer unimolekularen Reaktion zu errechnen, wie die nachstehende Tabelle zeigt. Die Zahlen sind für den Versuch mit dem Rohphosphat R II bei 60° nach Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 19.

| Zeit in Minuten | Angewandt | | | Mol-zahl a | a-x | $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ |
|-----------------|----------------|---------------------|-----------------|------------|-------|--------------------------------------|
| | Roh-phosphat g | Tricalcium-phosphat | cem Flüssigkeit | | | |
| 0 | 100 | 66,3 | 107,5 | 2,28 | — | — |
| 20 | 19,5 | 12,93 | 107,5 | | 0,444 | 0,0355 |
| 35 | 17,3 | 11,47 | 107,5 | | 0,394 | 0,02178 |
| 50 | 12,0 | 7,96 | 107,5 | | 0,274 | 0,0184 |
| 80 | 10,6 | 7,03 | 107,5 | | 0,242 | 0,0122 |

Die Geschwindigkeitskonstante nimmt langsam ab, wie aus dem Vergleich selbst zu erwarten war. Wir haben es hier mit einer zweiten entgegengesetzt wirkenden Reaktion zu tun, die sich als bimolekular kennzeichnet. In diesem Fall müßte also Gleichung V konstante Werte liefern. Für den vorliegenden Fall sind diese Werte die nachstehenden:

Tabelle 20.

| Zeit in Minuten . . . | 20 | 35 | 50 | 80 |
|-----------------------|-------|--------|--------|--------|
| k | 0,090 | 0,0599 | 0,0642 | 0,0462 |

Diese Zahlen, die noch keineswegs konstant sind, zeigen einen langsameren Abfall als die in der vorigen Tabelle

Nachtrag und Berichtigung.

Die in meinem Aufsatz über neuere Arzneimitteln (Ztschr. angew. Chem. 1927, Nr. 14, S. 404) enthaltene Angabe über die erstmalige Herstellung des Synthalins bedarf insofern der Berichtigung, als die Synthese dieses Präparates von Dr. Myron Heyn durchgeführt worden ist. Die Anregung zu diesen Arbeiten ging von Dr. Frank aus; Dr. Nothmann und Dr. Wagner haben die Eigenschaften des Präparates durch ihre physiologischen Untersuchungen aufgeklärt.

Lothar Weiß.

Neue Apparate.

Ein Kippscher Apparat zur Herstellung ganz luftfreier Gase.

Von Dr. techn. Heinrich Hiller, Wien.

Mitteilung aus der Versuchsanstalt für Brennstoffe an der Technischen Hochschule in Wien.

Schon wieder wird der an sich bewährte Kippsche Apparat einer Abänderung unterzogen, die aber diesmal nicht in einer Formänderung besteht, sondern ihren Zweck in der Möglichkeit der Herstellung ganz luftfreier Gase hat. Bei zahlreichen analytischen Arbeiten hat es sich als notwendig erwiesen, z. B. Kohlensäure¹⁾ vollkommen luftfrei für die Antimonbestimmung herzustellen. Aber auch in anderen Fällen, wie bei der Heizwertbestimmung von Gasen und der Eichung der hierfür nötigen Apparate oder des Gas-Kaloriskopes nach Strache²⁾, hat sich die Notwendigkeit der Herstellung vollkommen reinen Wasserstoffes ergeben.

Bisher verwendete man einen Kippschen Apparat, bei welchem die mit der Luft in der Kugel 1 in Verbindung stehende Schwefelsäure durch eine Ölschicht abgedeckt wurde. Abgesehen davon, daß die Anwendung einer Ölschicht für diesen Zweck besonders bei der Reinigung und Wiederinbetriebsetzung des Apparates mancherlei Unannehmlichkeiten schafft, so ist sie auch vom rein theoretischen Standpunkt aus als nicht ganz einwandfrei zu erklären, da doch Öl ebenso wie andere Flüssigkeiten für Gase, wenn auch in vermindertem Ausmaße, eine Löslichkeit besitzt.

¹⁾ Treadwell, 5. Aufl., II. Bd., S. 183.

²⁾ Gas- u. Wasserfach 5, 985.

angegebenen. Nur die beiden mittleren Werte sind fast gleich, so daß man schließen kann, daß die Umsetzung von Rohphosphat bei höherer Temperatur eine bimolekulare ist. Dies würde also heißen, daß die Bildung von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ langsamer erfolgt, als die Zersetzung von Phosphat durch Schwefelsäure oder aber auch, daß die gebildete Phosphorsäure in der Hitze dem Schwefelsäureaufschluß entgegenwirkt, und daß diese entgegengesetzte Wirkung langsamer verläuft als die Bildung der Phosphorsäure, bis sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Reaktionen eingestellt hat. Mithin kann aber dann nie in der Hitze ein vollständiger Aufschluß der Rohphosphate erzielt werden, wie ja auch aus früheren Versuchen schon hätte geschlossen werden können.

Zusammenfassung.

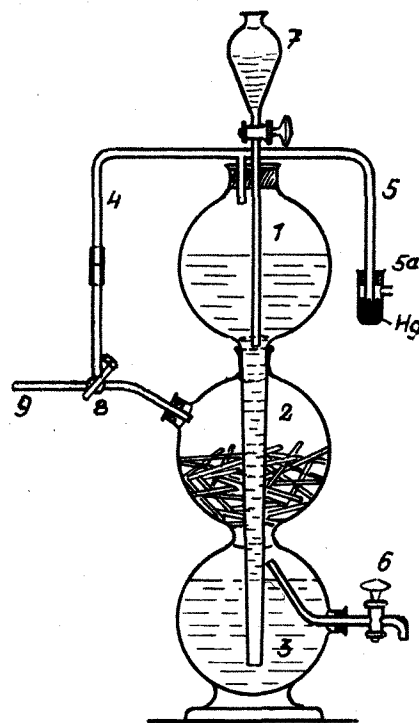
1. Es werden die Bedingungen untersucht, unter welchen Rohphosphat durch konzentrierte Schwefelsäure allein und im Gemisch mit Phosphorsäure vollständig aufgeschlossen werden.

2. Eisen wird aus Rohphosphat unter den gewählten Bedingungen nur zu einem bestimmten Betrage aufgelöst, und zwar aus je 100 g Phosphat etwa 1–1,6 g Fe_2O_3 .

3. Es wurde die Löslichkeit des Gipses in Phosphorsäure verschiedener Konzentration bestimmt.

4. Der Umsetzungsvorgang bei der Zersetzung von Phosphat durch Schwefelsäure, der in zwei Phasen verläuft, wurde untersucht. [A. 244.]

Der Versuch, an diesem Kippschen Apparat noch einen kleinen Wasserstoffentwickler anzuschließen, muß wohl auch nur als recht dürftiger Behelf angesehen werden, da die Erfahrung zeigte, daß bei nicht ständig benützten Apparaten dieser Zusatzapparat sich bald erschöpfte und dann eben seinen Zweck nicht mehr erfüllte.



Um die geschilderten Nachteile zu beseitigen, schlage ich vor, einen Apparat in der abgebildeten Form zu verwenden, der aus jedem bestehenden Kippschen Apparat leicht umgebaut werden kann, da durch keinen seitlichen Tubus zwei Rohre eingeführt werden, deren Einbau bei dem manchmal geringen Tubusdurchmesser Schwierigkeiten bereiten würde. Der Apparat besteht aus den bekannten Kugeln 1, 2 und 3, aus dem Druckausgleichsrohr 4, dem Überdruckablassrohr 5 samt Queck-