

# Über das System $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Von Dr. J. D'ANS und P. HÖFER

Kali-Forschungs-Anstalt, Berlin

Eingeg. 24. Oktober 1936

Inhalt: Löslichkeitsdiagramme bei 25° und 83°. — Der Umwandlungspunkt Gips—Anhydrit. — Übersättigung einer Phosphorsäurelösung an  $\text{CaSO}_4$ . — Die technischen Bedingungen bei der Phosphorsäuredarstellung und das Verhalten des  $\text{CaSO}_4$  in den verschiedenen  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Konzentrationen.

Diese Arbeit ist unternommen worden, um die Löslichkeit des Calciumsulfates in Phosphorsäure bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen zu ermitteln. Als dann die Patente von Nordengren<sup>1)</sup> veröffentlicht wurden (s. auch Lehrecke<sup>2)</sup>), ließen sich manche Angaben darin nicht in Einklang bringen mit dem, was man über verschiedene Formen des Calciumsulfates und ihre Existenzbedingungen weiß (s. D'Ans<sup>3)</sup>). Die Arbeit wurde daher auf die Bestimmung der Beständigkeitsgebiete der verschiedenen Formen des Calciumsulfates im System  $\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{H}_3\text{PO}_4$  ausgedehnt.

Die Untersuchung hat neben ihrer praktischen Bedeutung für die Herstellung von Phosphorsäure aus Calciumphosphaten und Schwefelsäure auch ein gewisses wissenschaftliches Interesse, denn eine Isotherme dieses ternären Systems gibt für die verschiedenen Formen des Calciumsulfates ein Löslichkeitsdiagramm, das ganz analog dem polythermen Löslichkeitsdiagramm des binären Systems  $\text{CaSO}_4 \text{--} \text{H}_2\text{O}$  (s. D'Ans, Tafel XXV) sein muß. An einer solchen Isotherme lassen sich die verwickelten Gleichgewichtsverhältnisse und das in mancher Beziehung recht absonderliche Verhalten des Calciumsulfates leichter experimentell und theoretisch erläutern, als dies beim binären System möglich ist.

Die Untersuchung wurde bei 25° und 83° durchgeführt, bei 25° auch noch mit einem erträglichen Zeitaufwand, weil die Einstellung der Gleichgewichte in den Phosphorsäurelösungen rascher erfolgt als in den rein wäßrigen oder anderen salzhaltigen Lösungen. Zu berücksichtigen waren drei Formen des Calciumsulfates: der Gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und der Anhydrit  $\text{CaSO}_4$ , die beide Existenzgebiete haben, in denen sie die stabile feste Phase sind, und dann das Halbhydrat  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , das immer metastabil ist, aber leicht vor dem Anhydrit aus Gips entsteht. Die vierte bekannte Form des Calciumsulfates, der „Halbanhydrit“, die metastabile Form des wasserfreien  $\text{CaSO}_4$ , die beim Entwässern des Halbhydrates als Pseudostruktur (s. Gallitelli<sup>4)</sup>) gebildet wird, ist in Systemen mit einer flüssigen Phase kaum existenzfähig.

Es wurde so vorgegangen, daß man in Rührgefäßen den verschiedenen konzentrierten Phosphorsäuren die Calciumsulfate im Überschuß zusetzte. Die Lösungen wurden von Zeit zu Zeit analysiert und die Veränderungen der Bodenkörper mikroskopisch verfolgt. Zur Bestimmung des Verhaltens des Anhydrits bei 25° dienten in einigen Fällen Bodenkörperlösungen, die bei 90° hergestellt waren. Die Bestimmung des Calciums erfolgte durch Fällung als Oxalat und Titration mit Permanganat, die der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode von v. Lorenz.

Die erhaltenen Zahlen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt und in den Abbildungen 1 und 2 eingezzeichnet worden. Die Werte für die rein wäßrigen Lösungen sind der Zusammenstellung von D'Ans (S. 203—205) entnommen.

<sup>1)</sup> Nordengren, z. B. Aktiebolaget Kemiska Patent, Brit. Pat. 314976, 314977, Schwz. Pat. 150904.

<sup>2)</sup> Lehrecke, R., Chem. Fabrik 6, 505 [1933].

<sup>3)</sup> D'Ans, J.: Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Berlin 1933, S. 191—205, u. Taf. XXV. Van't Hoff, J. H.: Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, II. Braunschweig 1909.

<sup>4)</sup> Gallitelli, P., Periodico Mineralogia 4, 1 [1933].

## Die Messungen.

Bei 25° wurden nur die Löslichkeiten von Gips und Anhydrit bestimmt (Abb. 1); die beiden Kurven schneiden sich bei einer Phosphorsäurekonzentration (Punkt O) von rund 83 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Bis zum Punkt O ist also der Gips

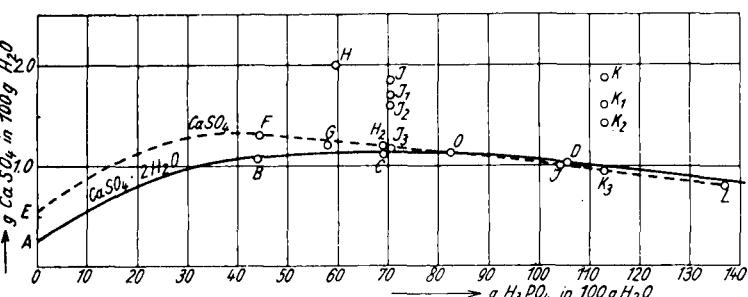


Abb. 1. Löslichkeitskurven von Gips und Anhydrit in Phosphorsäure bei 25°.

mit seiner kleineren Löslichkeit der stabile Bodenkörper, Anhydrit ist metastabil; bei höheren Phosphorsäurekonzentrationen als bei Punkt O ist ungekehrt der Anhydrit stabil, der Gips metastabil. Der Punkt O entspricht dem Umwandlungspunkt Gips—Anhydrit 63,5°, der durch eine Phosphorsäure

Tabelle 1.

25°.

Punkt	Rührzeit Tage	In 100g $\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{CaSO}_4$ g	Bodenkörper
A		(0)	(0,25)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	2	44,1	1,07	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mikr.
	3	44,5	1,10	$\text{CaSO}_4$ mikr.
Mittel B		44,3	1,08	$\text{CaSO}_4$ mikr.
	2	68,4	1,10	$\text{CaSO}_4$ mikr.
	3	69,4	1,14	$\text{CaSO}_4$ mikr.
	4	70,1	1,10	$\text{CaSO}_4$ mikr.
Mittel C		69,3	1,11	
	3	104,3	1,05	$\text{CaSO}_4$ mikr.
	4	105,1	1,05	$\text{CaSO}_4$ mikr.
	5	105,3	1,01	$\text{CaSO}_4$ mikr.
Mittel D		104,9	1,04	
E		(0)	(0,55)	$\text{CaSO}_4$ (Anhydrit)
F	2	44,6	1,31	$\text{CaSO}_4$ mikr.
G	2	58,0	1,20	$\text{CaSO}_4$ mikr.
H	2	59,4	1,98	$\text{CaSO}_4$ mikr. ausgehend v. 90° Lsg.
$\text{H}_2$		69,2	1,20	$\text{CaSO}_4$ mikr. ausgehend v. 90° Lsg.
I	1	70,7	1,86	$\text{CaSO}_4$ mikr. ausgehend v. 90° Lsg.
$\text{I}_1$	2	70,4	1,69	$\text{CaSO}_4$ mikr. ausgehend v. 90° Lsg.
$\text{I}_2$	3	70,5	1,62	$\text{CaSO}_4$ mikr. ausgehend v. 90° Lsg.
$\text{I}_3$	4	70,2	1,16	$\text{CaSO}_4$ mikr. ausgehend v. 90° Lsg.
	2	102,9	1,02	$\text{CaSO}_4$ mikr. ausgehend v. 90° Lsg.
	3	103,7	1,02	$\text{CaSO}_4$ mikr. ausgehend v. 90° Lsg.
	4	106,5	1,00	$\text{CaSO}_4$ mikr. ausgehend v. 90° Lsg.
Mittel J		104,4	1,01	
K	1	113,7	1,88	$\text{CaSO}_4$ mikr. ausgehend v. 90° Lsg.
$\text{K}_1$	2	113,4	1,59	$\text{CaSO}_4$ mikr.
$\text{K}_2$	3	113,3	1,42	$\text{CaSO}_4$ mikr.
$\text{K}_3$	4	113,2	0,95	$\text{CaSO}_4$ mikr.
L	2	137,0	0,80	$\text{CaSO}_4$ mikr.

von 83 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  auf 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  bis auf 25° erniedrigt wird. Kurz zu besprechen wären die Versuche H, I und K, welche deuten sollen, daß die Kurve E...F...O...K<sub>s</sub>...J, dem Anhydrit zukommt und daß sie mit dem Ast O...L unter der Löslichkeitskurve des Gipes O...D liegt. Nach Abkühlen der bei 90° gesättigten Lösungen des Anhydrits auf 25° wurden von Zeit zu Zeit Proben entnommen und analysiert. Lösung H veränderte sich im Verlaufe von 2 Tagen nicht, auf eine Weiterverfolgung wurde daher verzichtet. Lösung I erreichte nach 4 Tagen den Punkt I<sub>s</sub> und blieb dann unverändert bei einer  $\text{CaSO}_4$ -Löslichkeit stehen, die höher als die des Gipes ist.

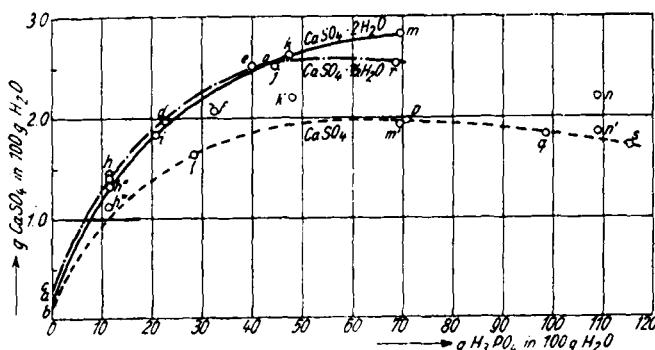


Abb. 2. Löslichkeitskurven von Gips, Halbhydrat und Anhydrit in Phosphorsäure bei 83°.

Lösung K gab dagegen nach 4 Tagen Punkt K<sub>s</sub>, der unterhalb der Gipskurve liegt. Gips war in keinem der beiden Versuche mikroskopisch zu erkennen. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, erhöht Phosphorsäure bei 25° die Löslichkeit des Gipes wie auch des Anhydrits auf eine Wassereinheit berechnet

Tabelle 2.

83°.

Punkt	Rührzeit	In 100g $\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4$ / $\text{CaSO}_4$ g / g	Bodenkörper
a	(0)	(0,18)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	18 d	20,8	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mikr.
	43 d	21,2	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mikr.
Mittel i	21,0	1,85	
j	2 d	44,5	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mikr.
k	21 d	47,2	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mikr.
k'	90 d	47,9	$\text{CaSO}_4$ mikr. aus Punkt k
m	1/2 d	69,6	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mikr.
m'	3 d	69,2	$\text{CaSO}_4$ mikr. aus Punkt m
b	(0)	(0,12)	$\text{CaSO}_4$
d	100 d	22,6	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$ mikr. aus Gips
	4 d	28,5	$\text{CaSO}_4$ mikr. aus Gips
	8 d	28,5	$\text{CaSO}_4$ mikr. aus Gips
Mittel l		28,5	1,64
f	1 1/2 h	32,4	2,06
p	4 d	70,4	1,95
q	5 h	98,8	1,83
n	2 h	108,5	2,23
n'	6 h	109,2	1,86
s	4 h	115,7	1,72
c	(0)	(0,28)	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
h	15 min	11,3	1,44
h'	30 min	11,3	1,40
h''	2 d	11,4	1,33
h'''	180 min	11,3	1,10
e	30 min	40,0	2,50
r	180 min	68,6	2,54
			$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ mikr.
			$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ mikr.

erst rasch, dann langsamer, um nach einem Löslichkeitsmaximum die Löslichkeit langsam zu erniedrigen. Das Maximum liegt für die Anhydritkurve bei etwa 40 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit 1,32 g  $\text{CaSO}_4$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  gegen 0,55 g  $\text{CaSO}_4$  in 100 g reinem  $\text{H}_2\text{O}$ , das Maximum der Gipskurve liegt bei etwa 85 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit etwa 1,10 g  $\text{CaSO}_4$  gegen 0,25 g  $\text{CaSO}_4$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Der geringe Unterschied der Löslichkeiten von Gips und Anhydrit nahe bei Punkt O ist mit ein Grund für die kleine Umwandlungsgeschwindigkeit der metastabilen in die stabile Calciumsulfatform. Weiterhin zeigen die Versuche H, I und K, daß auch der Rückgang einer reinen Übersättigung nur sehr langsam vorstatten geht, insbes. bei niederen  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Konzentrationen. Es sind also zwei ganz verschiedene und unabhängige Erscheinungen zu unterscheiden:

- die reine Übersättigung gegen eines der Calciumsulfate und der Zeitverlauf der Aufhebung dieser Übersättigung,
- der Umstand, ob der Bodenkörper an sich stabil oder metastabil ist.

Bei 83° wurde neben den Löslichkeitskurven des Gipes und des Anhydrits auch die des Halbhydrates untersucht. Bei 83° befindet man sich bereits oberhalb des stabilen Umwandlungspunktes 63,5° Gips-Anhydrit, so daß die ganze Löslichkeitskurve des Gipes metastabil, seine Löslichkeit stets größer als die des Anhydrits sein muß. Dagegen ist man bei 83° noch unterhalb des metastabilen Umwandlungspunktes 107° Gips-Halbhydrat, so daß für das Halbhydrat ein erster Ast der Löslichkeitskurve bei 83° oberhalb, ein zweiter bei höheren  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Konzentrationen aber unterhalb der Kurve für den Gips liegen wird, beide Äste der Kurve müssen sich aber oberhalb der des Anhydrites befinden, da das Halbhydrat gegen diesen ebenfalls stets metastabil ist. Abb. 2 entspricht ganz den theoretisch zu erwartenden Verhältnissen. Aus Tabelle 2 gehen außerdem noch die relativen Geschwindigkeiten hervor, mit denen die verschiedenen metastabilen in die stabilen Systeme übergehen. Und diese sind recht bemerkenswert.

Die Gipslösung i blieb monatelang unverändert, eine Umbildung der gut ausgebildeten Gipskristalle in Anhydrit war mikroskopisch nicht zu erkennen. In der Lösung k, mit einer Konzentration an Phosphorsäure von rund 49 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ , hielt sich der Gips 3 Wochen lang unverändert, nach 6–7 Wochen lag ein Gemisch von Gips und Anhydrit vor, nach 3 Monaten war nur noch Anhydrit mikroskopisch erkennbar; trotzdem lag die Löslichkeit bei k' noch über der des Anhydrits, die Übersättigung war noch nicht ganz aufgehoben. Dieser Versuch beweist wieder, daß beim Calciumsulfat Übersättigungen auch bei Anwesenheit der stabilen Bodenkörper lange bestehen bleiben können.

Die Lösung n des Gipes war dagegen schon in etwa 3 Tagen in die stabile Lösung m' übergegangen. Man erkennt, wie sehr die steigende Phosphorsäurekonzentration die Geschwindigkeit dieser Umwandlungen beschleunigt. So war in der Lösung n der Gips schon nach 2 h restlos in Anhydrit übergegangen, die  $\text{CaSO}_4$ -Konzentration lag zwar noch bei n, sie erreichte n' aber bereits nach 6 h. Diese schnelle Umwandlung machte es unmöglich, die Löslichkeit des Gipes in Phosphorsäuren mit mehr als 100 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  auf 100 g Wasser zu bestimmen.

Abgesehen von den so ermittelten Löslichkeiten des Anhydrits und anderen, die ausgehend vom Halbhydrat erhalten wurden, sind einzelne Bestimmungen direkt mit Anhydrit ausgeführt worden. Die gefundenen Zahlen zeigen untereinander befriedigende Übereinstimmung.

Die Bestimmungen der Löslichkeit des Halbhydrates mußten schnell erfolgen. Es war nach der Vorschrift von van't Hoff (s. b), S. 258) durch Kochen von Gips in einer Kochsalzlösung dargestellt worden. Die Vollständigkeit der Um-

<sup>b</sup>) Van't Hoff, J. H., Armstrong, E. F., Hinrichsen, W., Weigert, F. u. Just, G., Z. physik. Chem. **45**, 257 [1903].

wandlung wurde mikroskopisch kontrolliert. Gedeckt wurde mit heißer verd. Phosphorsäure. Das Halbhydrat wurde frisch zu den Bestimmungen verwendet, denn bei längerem Lagern zerfällt es zu Gips und Anhydrit. Die erste Löslichkeitsprobe wurde schon nach 15 min Rühren genommen. In verdünnter Phosphorsäurelösung ( $h$ ) ging das Halbhydrat innerhalb 1 h erst in Gips über ( $h'$ ), dann trat nach etwa einer weiteren Stunde bereits Anhydrit auf ( $h''$ ), ohne daß schon die Löslichkeit des Anhydrits erreicht worden wäre. Die Lösung wurde dann auf Zimmertemperatur abgekühlt, der Anhydrit wandelte sich in einigen Stunden in Gips zurück und, nachdem er bei  $83^\circ$   $\frac{1}{2}$  h gerührt wurde, konnte wieder die Löslichkeit  $h'$  des Gipses ermittelt werden (s. Tab. 2). Der gebildete Anhydrit lag also in sehr reaktionsfähiger Form vor. Ebenso verliefen die Erscheinungen bei der Lösung d. Dagegen ging das Halbhydrat in einer Phosphorsäure  $r$  immer direkt in Anhydrit über, wie es theoretisch der Fall sein muß. Man könnte bei Konzentrationen, die oberhalb  $o$  liegen, einen Übergang von Gips in Halbhydrat erwarten, wie er in rein wäßriger Lösung oberhalb  $107^\circ$ , in einer gesättigten Kochsalzlösung über  $76^\circ$ , oder in heißen salpetersauren Lösungen bekannt ist, die van 't Hoff (s. <sup>5</sup>), S. 261) auch zur Darstellung des Halbhydrates benutzt hat.

Bei unseren Löslichkeitsbestimmungen konnten wir diese von uns gesuchte Umwandlung niemals beobachten. Zur Erklärung dieser auffallenden Tatsache sei an die festgestellte sehr schnelle Umwandlung des Halbhydrates in Anhydrit in den verschiedenen Phosphorsäuren erinnert. Geht diese bei  $83^\circ$  schneller als die Umwandlung Gips-Halbhydrat vor sich, so ist es nur schwer und unter besonders günstigen Umständen möglich, das Halbhydrat zu fassen.

Auch bei  $83^\circ$  zeigt die Löslichkeitskurve des Anhydrits ein Maximum bei einer Phosphorsäure mit 60 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  mit 1,97 g  $\text{CaSO}_4$  gegen 0,12 g  $\text{CaSO}_4$  in reinem Wasser. Auch die Löslichkeitskurve des Halbhydrates hat ein Maximum bei etwa 55 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit 2,60 g  $\text{CaSO}_4$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ , gegen 0,20 g  $\text{CaSO}_4$  in reinem Wasser.

Das Maximum der Gipslöslichkeit konnte nicht erreicht werden, es liegt bei so hohen  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Konzentrationen, daß die Umwandlung in Anhydrit bei  $83^\circ$  zu schnell verläuft, um sie festzuhalten zu können.

Die Gipskurve schneidet die des Halbhydrates in  $o$  bei 45 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ , das heißt also, daß diese Phosphorsäure den Umwandlungspunkt  $107^\circ$  Gips-Halbhydrat um  $24^\circ$  erniedrigt. Bei  $83^\circ$  kann demnach Halbhydrat aus Gips nur in Phosphorsäuren mit mehr als 45 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen. Die von Sanfourche<sup>6</sup>) bei  $25^\circ$  und  $83^\circ$  ermittelten Löslichkeiten, die in g/l angegeben sind, wurden mit Hilfe der spez. Gewichte der Phosphorsäurelösungen<sup>7</sup>) umgerechnet, um sie mit unseren Werten verglichen zu können.

$\text{H}_3\text{PO}_4$ g/100 g $\text{H}_2\text{O}$	25° g $\text{CaSO}_4$ interp. für Gips	83°		
		g $\text{CaSO}_4$	Gips	Anhydrit
32,0	1,05	(1,01)	1,85	(2,27)
52,1	1,07	(1,10)	1,98	(2,67)
76,2	0,97	(1,12)	2,1	(2,83)
142,1	0,80	(0,30)	—	(1,95)

Bei  $25^\circ$  ist von Sanfourche zweifellos die Löslichkeit des Gipses bestimmt worden, bei  $83^\circ$  nähern sich seine Werte viel zu sehr unseren für den Anhydrit gefundenen, als daß noch von einer Gipslöslichkeit gesprochen werden könnte. Die Möglichkeit einer Umwandlung Anhydrit zu Halbhydrat, die Sanfourche annimmt, ist ausgeschlossen, weil ein Bodenkörper unmöglich direkt und freiwillig in einen weniger stabilen übergehen kann.

### Folgerungen.

Diese Bestimmungen im System  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erlauben erstens, die Frage zu diskutieren, ob der stabile Umwandlungspunkt Gips-Anhydrit bei etwa  $63,5^\circ$  liegt, wie er von van 't Hoff bestimmt worden ist, oder ob er nahe bei  $40^\circ$  liegt, wie dies neuerdings von verschiedenen amerikanischen Forschern<sup>8</sup>) behauptet wird. Diese Annahme geht im wesentlichen zurück auf eine einzige Löslichkeitsbestimmung von Haddon und Brown<sup>9</sup>), die aber mit allen anderen hierhergehörigen Daten in Widerspruch steht.

Zwei Wege stehen uns zur Verfügung: Ein mehr qualitativer durch Vergleich der Erniedrigung der Umwandlungspunkte von Gips-Anhydrit und Gips-Halbhydrat und ein quantitativer, falls die Dampfdrucke von Phosphorsäurelösungen bekannt wären. In der folgenden Tabelle sind die Zahlen der Umwandlungspunkte verglichen mit denen, die van 't Hoff für die rein wäßrigen Lösungen und für gesättigte Kochsalzlösungen ermittelt hat. Für unsere Zwecke lassen sich nur solche Umwandlungspunkte vergleichen, die durch Lösungen gleichbleibender Konzentration erreicht werden, was bei gesättigten NaCl-Lösungen annähernd der Fall ist (durch Interpolation abgeleitete Werte sind eingeklammert).

Gips-Anhydrit		Gips-Halbhydrat		
63,5°	Diff.	39°	107°	Diff.
35,0	28,5	(10,5)	76	31
(49,5)	(23)	(16)	83	24
25	38,5	(0,5)	(67,0)	(40)
				NaCl gesättigt
				$\text{H}_3\text{PO}_4$ 45 g/100 g $\text{H}_2\text{O}$
				$\text{H}_3\text{PO}_4$ 83 g/100 g $\text{H}_2\text{O}$

Man ersieht aus der Tabelle, daß unsere Ergebnisse nur mit den von van 't Hoff bestimmten Umwandlungspunkten in vollen Einklang gebracht werden können. Damit ist aber experimentell, wenn auch auf indirektem Wege, erwiesen, daß die Annahme einiger amerikanischer Forscher, daß der Umwandlungspunkt Gips-Anhydrit unter  $40^\circ$ , bei  $38-39^\circ$  liege, sich nicht aufrechterhalten läßt. Die unter dieser Voraussetzung sich ergebenden Übergangstemperaturen sind oben in Spalte 3 eingetragen.

Die erhaltenen wissenschaftlichen Ergebnisse gestatten ferner, eine ganze Reihe technischer Beobachtungen, Prozesse und Probleme zu besprechen und zu deuten. Die Löslichkeitskurven des Calciumsulfates geben zunächst die notwendigen Unterlagen, durch graphische Interpolation auch genügend genau für andere Temperaturen festzustellen, wieviel  $\text{CaSO}_4$  eine Phosphorsäurelösung im Gleichgewicht enthält, oder auch inwieweit eine solche an  $\text{CaSO}_4$  noch übersättigt ist. Bekannt ist ja aus der Phosphorsäureindustrie, wie hartnäckig sich diese Übersättigungen erhalten. Bei unseren Versuchen haben wir das Abklingen dieser Übersättigungen analytisch verfolgt.

Bemerkenswert ist die starke Erhöhung der Löslichkeit des Calciumsulfates in Phosphorsäuren mittlerer Konzentration, insbes. bei höheren Temperaturen; hier überschreiten die Löslichkeiten bei  $83^\circ$  zum Teil das 5fache der Gipslöslichkeit in reinem Wasser bei Zimmertemperatur; drückt man die Konzentrationen

<sup>6</sup>) Sanfourche, Bull. Soc. chim. France [4] 58, 972 [1933].

<sup>7</sup>) Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chem. II. Aufl. Bd. 8, S. 376.

<sup>8</sup>) Partridge, E. P., u. White, A. H., J. Amer. chem. Soc. 51, 367, 368 [1929]; Hill, A. E., u. Yanick, N. S., ebenda 57, 651 [1935].

<sup>9</sup>) Haddon, C. L., u. Brown, A. A. W., J. Soc. chem. Ind. 48, Trans. 11 [1924].

in Gew.-% der Lösung aus, so ist es immer noch über das Dreifache ( $5 \cdot \frac{100}{150}$ ). Die Übersättigung an  $\text{CaSO}_4$  ist dann besonders groß, wenn bei höheren Temperaturen die Lösung mit Anhydrit noch nicht im Gleichgewicht war. Die Einstellung der Gleichgewichte geht, wie gezeigt wurde, bei höheren  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Konzentrationen schneller vor sich als bei niederen. Kühlte man eine bei höherer Temperatur an  $\text{CaSO}_4$  gesättigte oder übersättigte Phosphorsäure ab, so wird wegen des sehr langsamem Auskristallisierens des Calciumsulfates die abgekühlte Lösung stark an  $\text{CaSO}_4$  übersättigt sein. So kann es dann sehr leicht dazu kommen, daß zum Anhydritniederschlag Gipskeime hinzukommen, welche eine Hydratation des Anhydrits unter Verfestigung der Masse beschleunigen. Aus Abb. 1 ersieht man, daß eine solche bis zu  $25^\circ$  nur dann ausbleibt, wenn die Konzentration der Phosphorsäure höher als 83 g in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  ist. Will man eine solche Hydratation des Anhydrits bei niederen  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Konzentrationen beim Abkühlen vollständig unterbinden, so muß das Auswaschen mit über  $60^\circ$  warmem Wasser erfolgen.

Die Filtrierbarkeit und Auswaschbarkeit der verschiedenen Formen des Calciumsulfates war bei unseren Versuchen befriedigend, wenn durch Beachten der oben erörterten Gesichtspunkte eine Hydratation des Anhydrits vermieden wurde. Die Ausbildung der Anhydritkristalle wird besser bei höheren Temperaturen und höheren Phosphorsäurekonzentrationen, damit nimmt auch die Geschwindigkeit ab, mit der er sich bei niederen Temperaturen zu Gips hydratisiert.

Wenn man vom Standpunkt des Verhaltens des Calciumsulfates in den verschiedenen Phosphorsäurekonzentrationen die technischen Bedingungen bei der Phosphorsäuredarstellung betrachtet, so läßt sich für die verschiedenen mehr empirisch ausgearbeiteten Verfahren die wünschenswerte Erklärung geben.

Zunächst ist ersichtlich, daß bei den älteren Verfahren, die zu einer verhältnismäßig dünnen Phosphorsäure von etwa 12—18%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (14—22 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ ) führen, Gips der stabile Bodenkörper ist, auch wenn zunächst beim Aufschluß der Phosphorite mit Schwefelsäure Anhydrit entstanden war. Ein Verfestigen kann durch Röhren mit der reichlich vorhandenen Lösung vermieden werden. Beim Lagern der Phosphorsäure scheiden sich allmählich aus der übersättigten Lösung noch merkliche Mengen Gips ab. Je höher die Konzentration an  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , desto mehr  $\text{CaSO}_4$  bleibt gelöst.

Die neueren Verfahren, die auf nassem Wege zu konzentrierten Phosphorsäuren direkt gelangen, um die hohen Verdampfungskosten zu ersparen, arbeiten so, daß Anhydrit Bodenkörper ist. In einer Phosphorsäure mit 83 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  (45,4%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ist er noch bei  $25^\circ$  beständig. Wird er bei höherer Temperatur in hochkonzentrierter Phosphorsäure gebildet, so ist die Lösung an Anhydrit nicht übersättigt, und er ist so grobkristallin ausgebildet, daß beim raschen Auswaschen eine Hydratation nicht eintritt. Um die nötigen Lösungsmengen zu haben, wendet man zusätzliche Phosphorsäure beim Aufschluß als Traglauge an.

Bei mittlerer Phosphorsäurekonzentration dagegen wird der beim Aufschluß gebildete Anhydrit je nach den gewählten Arbeitsbedingungen erhalten bleiben oder ganz oder teilweise in Gips übergehen. Die damit verbundenen Schwierigkeiten sind schon erwähnt worden. Für eine gute Filtrierbarkeit ist die restlose Überführung in Gips anzustreben, allerdings muß diese so erfolgen,

dab dabei kein Zusammenbacken eintritt, der Gips also lose bleibt. Dieser Forderung entspricht das Verfahren der Dorr Co., der es durch geschickte Hintereinanderschaltung von Aufschluß und Auswaschen gelungen ist, bei mäßigen Arbeitstemperaturen eine Dekantation durchzuführen, bei der es gelingt, eine etwa 30%ige Phosphorsäure zu erzielen, also eine wesentlich höhere Konzentration, als nach den älteren Verfahren erreichbar war.

Die Dorr Co. gelangt noch auf einem anderen Wege zu gut filtrierbarem Gips und konzentrierter Phosphorsäure<sup>10)</sup>, und zwar werden die Phosphate durch Verwendung von Phosphorsäure an Stelle von Schwefelsäure zunächst in Monocalciumphosphat übergeführt. Dann erfolgt die Fällung des Calciums als Sulfat durch Schwefelsäure in Gegenwart von Halbhydrat, das als Impfkeim das ausfallende Calciumsulfat in die gleiche leicht filtrierbare Form bringen soll. Die Umwandlung in Gips erfolgt erst nach der Abtrennung der Säure beim Auswaschen. Es wird eine Säure von etwa 44—52% erhalten. Da hier die Aussöllung des Calciumsulfates bzw. die Abtrennung gerade beim Umbildungspunkt bzw. darüber erfolgt, wobei Gips metastabiler Bodenkörper wird (bei Temperaturen über  $25^\circ$  liegt der Umwandlungspunkt bei noch verdünnteren Säuren), so kann hier das Auftreten einer wasserärmeren Form als sicher gelten, besonders wenn durch geeignete Maßnahmen für seine Entstehung gesorgt wird (Impfen und Röhren). Ob diese Form nun Halbhydrat oder Anhydrit ist, soll hier nicht entschieden werden, da die Existenz- und Löslichkeitsbedingungen des Halbhydrates bei  $25^\circ$  noch nicht untersucht sind.

Unsere experimentellen Untersuchungen erschöpfen noch nicht alle interessanten Fragen des Aufschlusses von Calciumphosphaten mit Schwefelsäure zur Darstellung von Phosphorsäure. Zunächst wären, wie es für die Phosphorsäure geschehen ist, die Beständigkeitsbedingungen der Calciumsulfate in Schwefelsäure zu bestimmen. Unbeantwortet ist die Frage, welches Calciumsulfat sich primär beim Aufschluß bei verschiedenen Temperaturen und Säurekonzentrationen bildet. Die Löslichkeit des Halbhydrates bei  $25^\circ$  ist noch nicht festgestellt und ebensowenig ist die Frage beantwortet, ob es als Produkt eines Aufschlusses entstehen kann und wann. Aus primär gebildetem Anhydrit kann es niemals entstehen, sondern nur durch Entwässerung von Gips. Dies ist ein weiterer Gesichtspunkt dafür, daß es höchst zweifelhaft ist, daß unter den Arbeitsbedingungen des Nordengren-Verfahrens ein Halbhydrat entstehen soll. Phasentheoretisch unrichtig sind auch folgende Angaben: Die Patentnehmer geben Gleichungen, die Beziehungen zwischen Säurekonzentration und Temperatur festlegen, die bestimmd ist für das Auftreten der „neuen stabilen“ Form des Halbhydrates oder wasserarmen Calciumsulfates. Die Extrapolation der Gleichung auf die Säurekonzentration null führt zu einer Umwandlungstemperatur Gips → „stabiles Halbhydrat“, die bei  $182^\circ$  liegt, also oberhalb  $107^\circ$ , dem Umwandlungspunkt Gips → Halbhydrat. Nach den bekannten Gesetzen der Phasenlehre ist aber aus thermodynamischen Gründen von zwei aus derselben Verbindung bei Temperaturerhöhung sich bildenden gleich zusammengesetzten festen Phasen diejenige die stabile, die den niedrigeren Umwandlungspunkt aufweist. Daher sind alle diesbezüglichen Angaben und Ableitungen in den Patenten von Nordengren und in der Arbeit von Lehrecke nicht richtig. Dasselbe gilt, wenn man nicht ein „stabiles Halbhydrat“, sondern einen „stabilen Anhydrit“ annimmt.

[A. 134.]

<sup>10)</sup> Ullmann, 2. Aufl. Bd. 8, S. 379.