

## Die Aufschließung der Rohphosphate durch Sintern mit Alkalisilicat

Von Dr. ANTON MESSERSCHMITT, Görlitz

Eingeg. 20. November 1937

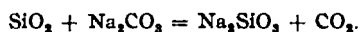
Von den zahlreichen, im Schrifttum aller Länder veröffentlichten Vorschlägen zur Aufschließung der Rohphosphate durch Schmelz- oder Sinterprozesse hat nur das von mir ausgearbeitete und während des Weltkrieges in den Großbetrieb übergeführte Verfahren der Sinterung mit Alkalisilicaten im Drehofen zu einem technischen Erfolge geführt. Das nach seiner ersten Herstellerfirma, der A.-G. Chemische Fabrik Rhenania zu Aachen, „Rhenaniaphosphat“ genannte Glühphosphat, dessen Herstellung ich damals in vier Großbetrieben, Obourg b. Mons, Diesdorf i. Lothr., Porz und Brunsbüttelkoog organisierte, hat sich seitdem unter den modernen Phosphorsäuredüngemitteln einen wichtigen Platz errungen. Nach den günstigen Erfahrungen, die man auch in Belgien mit dem dort während des Krieges bekanntgewordenen Produkt gemacht hatte, wurde später von einer belgischen Gesellschaft in Mons-Ciply ein Großbetrieb mit Drehöfen zur Herstellung von Glühphosphaten errichtet; auch in Polen, Rußland und Südamerika werden heute Glühphosphate hergestellt. Seit meinem Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Hamburg<sup>1)</sup> ist über dieses Verfahren nur wenig<sup>2)</sup> veröffentlicht worden. Eine eingehende Darstellung der Theorie und Praxis der Glühphosphatherstellung dürfte deshalb der Fachwelt willkommen sein.

### I. Grundzüge des Verfahrens.

In der genannten Veröffentlichung beschrieb ich das Wesen dieses Verfahrens wie folgt:

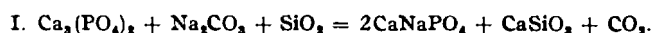
„Bringt man bei einer Temperatur zwischen 1200 und 1300° eine innige Mischung von Tricalciumphosphat, kohlen-saurem Kalk und einem Alkalisilicat, wie z. B. Phonolit, zusammen, so stellen sich komplizierte Gleichgewichte ein zwischen den beiden feuerbeständigen Säuren, Phosphorsäure und Kieselsäure, einerseits und den beiden Basen, Calciumoxyd und Alkalioxyd, andererseits, die zu einem Alkalikalkphosphat führen etwa von der Zusammensetzung  $(\text{CaO})_2\text{KNaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ . Daneben entstehen Kalksilicate und Kalktonersilicate.“

Auf die Soda als den hauptsächlichsten Alkaliträger für das Verfahren wurde mit folgenden Ausführungen noch besonders hingewiesen: „Was nun die Herstellung des Alkalisilicats anbelangt, so beruht sie auf der Umsetzung von Soda mit Kieselsäure, die meistens bereits ein Bestandteil der Rohphosphate ist, bei hoher Temperatur nach:



Ausgangsstoff ist also die Soda, deren Herstellung wiederum auf Kochsalz, Kalkstein und Kohle beruht, also Rohstoffen, die uns im Inlande in reichlichen Mengen zur Verfügung stehen.“

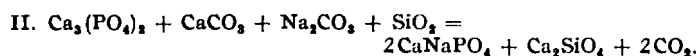
Das Verfahren läßt sich am einfachsten durch folgende Gleichungen darstellen:



<sup>1)</sup> Messerschmitt, diese Ztschr. 85, 537 [1922].

<sup>2)</sup> Erst in neuester Zeit, nach Abschluß der Versuche dieser Arbeit, ist eine systematische Arbeit zum vorliegenden Thema veröffentlicht worden: H. H. Franck, M. A. Bredig u. R. Frank, Z. anorg. allg. Chem. 280, 1 [1937]. — Untersuchungen über die Kristallstruktur verschiedener Schmelz- und Sinterphosphate auf röntgenographischem Wege veröffentlichten neuerdings auch A. Schleele u. Mitarb., diese Ztschr. 50, 909 [1937].

Sind noch — wie es bei fast allen Rohphosphaten der Fall ist — andere Verbindungen von Kalk mit flüchtigen Säuren, wie z. B.  $\text{CaCO}_3$ , vorhanden, so werden stärker basische Calciumsilicate, wie  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  oder das Orthosilicat  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , gebildet, z. B. nach:



Wie die von mir bereits früher angegebene Formel anzeigt, betrachte ich die nach dem Verfahren hergestellte citratlösliche  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Verbindung als ein 3basisches Calciumalkaliphosphat. Ihre Darstellung erfordert theoretisch einen Verbrauch von 1 Mol  $\text{Na}_2\text{O}$  auf 1 Mol  $\text{P}_2\text{O}_5$ , jedoch ist der Verbrauch erfahrungsgemäß meistens höher. Ungeklärt war auch bisher die Frage, ob und welche Doppelverbindungen<sup>3)</sup> zwischen Phosphaten und Silicaten hier vorliegen. Zur weiteren Klärung der Umsetzungen zwischen  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  habe ich in den letzten Jahren in Ergänzung meiner früheren Studien umfangreiche Forschungsarbeiten durchgeführt, teils (1927—1930) mit meinem Mitarbeiter Dr. Kampli im Physikal.-Chem. Institut der Universität Basel, teils (1934—1935) mit meinem Mitarbeiter Rabenau in Oranienburg bei Berlin. Über die wichtigsten Ergebnisse sei im folgenden kurz berichtet.

### II. Untersuchung der verschiedenen Bildungsweisen der Glühphosphate.

#### 1. Umsetzung von „Tricalciumphosphat“ in Gegenwart von Kalk, Kieselsäure und Soda bzw. Alkalisilicat enthaltenden Gesteinen.

Um Nebenreaktionen auszuschließen, wurden reine Ausgangsmaterialien verwendet. Den Untersuchungen an den komplizierteren synthetischen Gemischen D, E und F, die alle wesentlichen Komponenten der technisch verwendeten Gemische enthalten, gingen Versuche über das Verhalten beim Glühen von „Tricalciumphosphat“ allein sowie mit einem Zuschlag von je einer der Komponenten voraus.

#### Verhalten von „Tricalciumphosphat“ beim Glühen.

Bekanntlich<sup>4)</sup> existiert keine einheitliche, als reines Tricalciumphosphat anzusprechende Verbindung. Dies ist jedoch für den vorliegenden Zweck, wo Tricalciumphosphat durch Glühen mit Alkalien, Kalk und Kieselsäure in andere Verbindungen umgewandelt wird, ohne Bedeutung.

Ein von der Firma Merck geliefertes „Tricalciumphosphat“, m folgenden mit I bezeichnet, enthält:

45,0%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 52,9%  $\text{CaO}$ , 2,1% Rest, offenbar  $\text{H}_2\text{O}$ . Das molekulare Verhältnis von  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$  beträgt also nahezu 3:1. Der Glühverlust betrug selbst bei 1350° nur 0,3%, so daß angenommen werden muß, daß das Wasser auch bei dieser Temperatur noch festgehalten wird<sup>5)</sup>. Die Phosphorsäure war zu 84% in 2%iger Citronensäure löslich, in Petermannscher Ammoncitratlösung da-

<sup>3)</sup> Eine solche Verbindung, der „Silicat-Natrium-Rhenanit“, ist neuerdings als wesentlicher Bestandteil technischer Rhenaniaphosphate erkannt worden. Vgl. Fußnote 9.

<sup>4)</sup> Vgl. z. B. Danneel, Fröhlich, Z. anorg. allg. Chem. 188, 14 [1930].

<sup>5)</sup> S. hierzu auch F. Körber u. G. Trömel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 88, 578 [1932], u. A. Schleele, W. Schmidt u. H. Kind, ebenda 88, 633 [1932].

gegen völlig unlöslich. Nach dem Glühen bei 1350° erwiesen sich 80% als citronensäurelöslich, 20% als citratlöslich.

Ein von der Firma Kahlbaum geliefertes „Tricalciumphosphat“, (II), enthielt:

39,65%  $P_2O_5$ , 50,54% CaO, 9,8% Rest, offenbar  $H_2O$ . Das Präparat gab ab:

bei 110° 3,4%  $H_2O$ , bei 1000° 7,8%, bei 1350° 8,6%. Selbst bei dieser hohen Temperatur bleibt anscheinend noch  $H_2O$  gebunden. Dieser Befund läßt auf folgende formale Zusammensetzung schließen:

91,6%  $Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ , 4,8%  $Ca(OH)_2$ , 3,4% Feuchtigkeit. Die Phosphorsäure war zu 95% citronensäurelöslich, in Ammoncitrat dagegen völlig unlöslich. Durch Glühen (1 h) bei 1000° ging die Citronensäurelöslichkeit auf 64% zurück, durch Glühen (1 h) bei 1300° und darauf  $\frac{1}{4}$  h bei 1350° weiterhin auf 27%; die Citratlöslichkeit blieb gleich Null. Das starke Absinken der Citronensäurelöslichkeit beim Glühen ist offenbar auf die Bildung von in Citronensäure fast unlöslichem Hydroxylapatit zurückzuführen.

### A. $Ca_3(PO_4)_2 + CaCO_3$ .

Eine Mischung von 78 Tl. „Tricalciumphosphat“ II mit 22 Tl. reinem Calciumcarbonat wurde 2 h bei 1250° geglüht; Glühverlust 15,8%. Die Citronensäurelöslichkeit sank auf 17%, die Citratlöslichkeit war gleich Null.

Offenbar erfolgte also Bildung von unlöslichen apatitähnlichen Kalkphosphaten.

### B. $Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2$ .

Eine Mischung von 1 Mol „Tricalciumphosphat“ II mit 1 bzw. 2 Mol reiner Kieselsäure wurde 2 h bei 1250° geglüht. Das Glühprodukt enthielt:

bei Anwendung von 1 Mol  $SiO_2$  36,6%  $P_2O_5$ , wovon 68% in Citronensäure löslich waren, bei Anwendung von 2 Mol  $SiO_2$  32,1%  $P_2O_5$ , wovon 75% in Citronensäure löslich waren. Die Citratlöslichkeit war in beiden Fällen Null.

Das früher beim Glühen dieses kalkhaltigen Tricalciumphosphats festgestellte starke Sinken der Citronensäurelöslichkeit wird also durch  $SiO_2$  verhindert, da dieses das überschüssig vorhandene CaO zu  $CaSiO_3$  bindet, und sich offenbar kein citronensäureunlösliches Apatit mehr bilden kann. Eine Aufschließung des Tricalciumphosphats unter Bildung citratlöslicher Verbindungen findet jedoch unter diesen Bedingungen nicht statt.

### C. $Ca_3(PO_4)_2 + Na_2CO_3$ .

Eine Mischung von 74,5 Tl. eines Tricalciumphosphats (enthaltend 43,6%  $P_2O_5$ , 52,4% CaO) und 25,5 Tl.  $Na_2CO_3$  (enthaltend 57,8%  $Na_2O$ , 41,8%  $CO_2$ ) wurde 1 h bei 1250° (nach vorhergehender langsamer Aufheizung auf diese Temperatur) geglüht. Der Glühverlust betrug 11,4%. Das Glühprodukt hatte folgende Zusammensetzung:

36,6%  $P_2O_5$ , 44,0% CaO, 16,6%  $Na_2O$ , 2,8%  $CO_2$ .

Es waren löslich in Citronensäure: 36,5%  $P_2O_5$  (= 100% der vorhandenen); in Ammoncitrat: 27,6%  $P_2O_5$  (= 76% der vorhandenen). Beim Auslaugen des Produktes mit kaltem Wasser gingen sofort in Lösung: 11,4% CaO, jedoch kein  $Na_2O$ .

Aus dem  $CO_2$ -Gehalt des Glühproduktes ergibt sich, daß offenbar ein Teil der Soda, entsprechend 3,9%  $Na_2O$ , unersetzt geblieben ist. Da sie mit Wasser nicht in Lösung geht, muß sie in Form einer Doppelverbindung<sup>4)</sup> gebunden sein. Nach Abzug dieser 3,9% von der Gesamtmenge des vorhandenen  $Na_2O$  bleiben 12,7%  $Na_2O$ , welche in Form der citratlöslichen Calcium-Natrium-Phosphor-

<sup>4)</sup> Die Entstehung einer als „Carbonat-Natrium-Rhenanit“ bezeichneten Verbindung im System  $CaO-Na_2O-P_2O_5-CO_2$  ist beim Erhitzen von „Tricalciumphosphat“ Kahlbaum mit Soda in  $CO_2$ -Atmosphäre auf 1100° bis 1200° von H. H. Franck u. a., a. a. O. S. 17, röntgenographisch und chemisch nachgewiesen worden. Ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung nach entspricht sie etwa der Formel  $4CaNaPO_4 \cdot Na_2CO_3$ . Der Homogenitätsbereich dieser Phase ist nicht ermittelt. In Na-ärmeren Gemischen, die z. B. auf 1 Mol „Tricalciumphosphat“ 1 Mol  $Na_2CO_3$  enthalten und nach entsprechender Glühbehandlung ebenfalls Rhenanitstruktur zeigen, soll ein Teil des Na durch Ca ersetzt sein unter Bildung Ca-reicherer Rhenanite, etwa von der Zusammensetzung  $Ca_3Na_4(PO_4)_4CO_3$ , H. H. Franck u. a., a. a. O. S. 11, 19. Vgl. hierzu Fußnote 9. Beim langsamen Abkühlen rhenanithaltiger Produkte in  $CO_2$ -Atmosphäre bei Anwesenheit von freiem CO im Gemisch bildet sich eine weitere (citronensäureunlösliche), diesem System zugehörige Verbindung, der „Carbonat-Natrium-Apatit“, wahrscheinlich etwa von der Zusammensetzung  $Ca_3Na_4(PO_4)_4(CO_3)_2$ , H. H. Franck u. a., a. a. O. S. 13.

säure-Verbindung gebunden sind. — Ferner sind nach Abzug von 0,7% CaO, welche im Ausgangsmaterial überschüssig vorhanden waren — 10,7% CaO aus Tricalciumphosphat abgespalten worden. Wenn die Formel  $CaNaPO_4$  für die citratlösliche Doppelverbindung richtig ist, so muß für jedes Mol  $Na_2O$  je 1 Mol CaO abgespalten worden sein, also für die gefundenen 27,6% citratlösliches  $P_2O_5$  10,9% CaO, was mit der durch Auslaugen gefundenen Menge gut übereinstimmt; ferner müssen 12,1%  $Na_2O$  an  $P_2O_5$  gebunden worden sein, was mit der vorhandenen Menge  $Na_2O$  in Anbetracht der Versuchsfehler befriedigend übereinstimmt.

Bei einem weiteren Versuch wurde aus einer äquimolekularen Mischung von „Tricalciumphosphat“ II und Soda, welche 3 h auf 1100° erhitzt wurde, ein Glühphosphat erhalten von folgender Zusammensetzung:

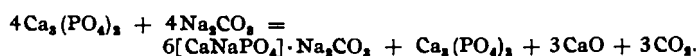
35,5%  $P_2O_5$ , 45,3% CaO, 15,5%  $Na_2O$ , 3,7%  $CO_2$ . Es waren löslich in Citronensäure: 35,5%  $P_2O_5$  (= 100%); in Ammoncitrat: 25,1%  $P_2O_5$  (= 71% d. Ges.).

Beim Auslaugen des Glühproduktes mit kaltem Wasser gingen leicht in Lösung: 13,0% CaO, dagegen kein  $Na_2O$ .

Aus dem Gehalt an  $CO_2$  ergibt sich, daß offenbar 4,1%  $Na_2O$  als  $Na_2CO_3$  vorhanden sind in Form einer unlöslichen Doppelverbindung. Nach Abzug dieser Menge  $Na_2O$  von der Gesamtmenge bleiben 11,4%  $Na_2O$ , welche an  $P_2O_5$  gebunden sind. In den gelösten 13,0% CaO waren 3,2% CaO enthalten, welche im Ausgangsmaterial überschüssig vorhanden waren. Nach Abzug dieser Menge von den 13,0% CaO, welche mit Wasser in Lösung gingen, müssen 9,8% CaO aus Tricalciumphosphat abgespalten worden sein. Bei Zugrundelegung der Formel  $CaNaPO_4$  für die citratlösliche  $P_2O_5$ -Verbindung müssen für die gefundenen 25,1% citratlösliches  $P_2O_5$  10% CaO abgespalten und 11,0%  $Na_2O$  gebunden worden sein, was mit dem Befund gut übereinstimmt.

Fast die gleichen Ergebnisse werden auch bereits bei 1000° erhalten.

Diese Versuche zeigen, daß sich äquimolekulare Mengen von Tricalciumphosphat und Soda bei Temperaturen von 1000—1250° in der Weise umsetzen, daß nur etwa  $\frac{3}{4}$  Mol Soda und Tricalciumphosphat unter Abspaltung von  $\frac{3}{4}$  Mol CaO in das citratlösliche Calciumnatriumphosphat übergeführt werden, während sich der Rest der Soda an diese Verbindung anlagert. Offenbar liegt hier ein Gleichgewichtszustand vor. Durch längeres Glühen bei 1250° oder Steigerung der Temperatur auf 1350° läßt sich zwar eine völlige  $CO_2$ -Abtreibung erzielen, jedoch tritt keine Erhöhung der Citratlöslichkeit ein, sondern diese sinkt vielmehr auf etwa 40—60%, während die Citronensäurelöslichkeit unverändert 100% bleibt. Der Anteil der citratlöslichen Alkali-Phosphorsäure-Verbindung ist also gesunken. Hieraus und aus der Menge des durch Wasser auslaugbaren Kalks, welcher bei einem Versuch 13,0% (= 30% des vorhandenen) betrug, läßt sich der Schluß ziehen, daß durch längeres Erhitzen auf diese hohen Temperaturen der citratlösliche Anteil aus alkalireicheren Verbindungen wie Trinatriumphosphat<sup>7)</sup> besteht; es wird also mehr als 1 Mol CaO durch  $Na_2O$  aus  $Ca_3(PO_4)_2$  verdrängt, während der Rest des Tricalciumphosphats unersetzt bleibt. Ein solcher Reaktionsverlauf ist natürlich technisch für die Herstellung von Glühphosphatdüngemitteln unerwünscht, da der Alkaliverbrauch gesteigert würde, ohne den Anteil des aufgeschlossenen  $P_2O_5$  zu erhöhen. Die bei 1000—1250° vor sich gehende Umsetzung läßt sich folgendermaßen darstellen:



Wenn hier ein Gleichgewichtszustand zwischen  $Ca_3(PO_4)_2$ , CaO und  $Na_2CO_3$  besteht, so muß sich dieser durch Anwendung eines Überschusses von  $Na_2CO_3$  verschieben lassen. Dies ist in der Tat der Fall, wie folgender Versuch zeigt:

Eine Mischung von 1 Mol reinen Tricalciumphosphats mit 1,37 Mol Soda wurde 2 h bei 1000° geglüht. Das Glühprodukt hatte folgende Zusammensetzung:

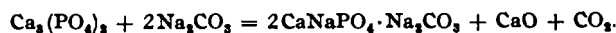
34,4%  $P_2O_5$ , 40,2% CaO, 20,9%  $Na_2O$ , 4,5%  $CO_2$ . Es enthielt: 33,7% citronensäurelösliches  $P_2O_5$ , 33,4% citratlösliches  $P_2O_5$  (= 97% des gesamten  $P_2O_5$ ).

<sup>7)</sup> S. auch H. H. Franck u. a., a. a. O. S. 9, 5, 4.

Mit Hilfe eines Sodaüberschusses kann also ein vollständiger Aufschluß erzielt werden.

Dem gefundenen Gehalt von 4,5%  $\text{CO}_2$  entsprechen 6,3%  $\text{Na}_2\text{O}$ , welche offenbar als  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  angelagert sind, während der Rest von 14,6%  $\text{Na}_2\text{O}$  in Form der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Doppelverbindung gebunden ist, wozu nach der Formel für 33,4% citratlösliche  $\text{P}_2\text{O}_5$  14,6%  $\text{Na}_2\text{O}$  erforderlich sind. Das Glühphosphat hat also folgende Zusammensetzung:  $2\text{CaNaPO}_4 + \frac{1}{3}\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaO}$ .

Sehr interessant ist noch folgender Versuch: Ein Gemisch von 1 Mol reinen Tricalciumphosphats mit 2 Mol Soda wurde 2 h auf  $1000^\circ$  erhitzt. Das Glühprodukt erwies sich als zu 95% citratlöslich. Aus dem beträchtlichen Gehalt an  $\text{CO}_2$  ergab sich, daß nur die Hälfte des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unter  $\text{CO}_2$ -Abtreibung zersetzt war. Beim Behandeln mit kaltem Wasser kamen nur Spuren von Alkali in Lösung, so daß also das zweite Mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  angelagert ist. Es ging mit Wasser fast genau  $\frac{1}{3}$  des vorhandenen  $\text{CaO}$ , also 1 Mol, in Lösung. Hieraus geht hervor, daß Tricalciumphosphat bei dieser Temperatur auch bei großem Überschuß an Soda nur 1 Mol  $\text{CaO}$  gegen  $\text{Na}_2\text{O}$  auszutauschen vermag. Wie fest die überschüssige Soda gebunden ist, geht daraus hervor, daß es gelingt, durch Behandeln mit kaltem Wasser das freie  $\text{CaO}$  herauszulösen, ohne daß durch die Soda Fällung erfolgt. Hiernach ist die Umsetzung



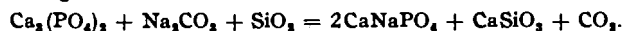
Das durch Aufschluß von Tricalciumphosphat mit Alkali erhaltene citratlösliche Glühphosphat stellt eine überraschend stabile  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Verbindung dar. Mit Wasser spaltet das Produkt selbst beim Kochen kein Alkalioxyd ab, und erleidet — trotz Gegenwart bedeutender Mengen von freiem  $\text{CaO}$  — keinerlei Zersetzung oder Einbuße seiner Citratlöslichkeit. Freier Kalk vermag sich also mit Calciumnatriumphosphat nicht unter Bildung schwerer löslicher Kalkverbindungen, wie z. B. Tricalciumphosphat oder Hydroxylapatit, umzusetzen. Hierdurch unterscheidet sich das Calciumnatriumphosphat von allen anderen löslichen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Verbindungen, wie Mono- oder Dicalciumphosphat. Erst wenn man aus dem Glühprodukt das  $\text{CaO}$  durch Auslaugen mit Wasser herausgelöst hat, läßt sich das zurückbleibende Calciumnatriumphosphat durch Kochen mit Wasser schließlich zerstören, teilweise unter Bildung von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

#### D. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$ .

Eine Mischung von je 1 Mol „Tricalciumphosphat“ (I), Soda und Kieselsäure wurde während  $1\frac{1}{2}$  h bis auf  $1250^\circ$  erhitzt ( $\frac{1}{2}$  h auf  $800^\circ$ , dann  $\frac{1}{2}$  h von 800 auf  $1250^\circ$  steigend, dann  $\frac{1}{2}$  h bei  $1250^\circ$ ). Der Glühverlust betrug 10,7% und entsprach nahezu den im Ausgangsmaterial enthaltenen Mengen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Zusammensetzung des Glühprodukts war folgende:

32,8%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 38,6%  $\text{CaO}$ , 14,4%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 13,6%  $\text{SiO}_2$ . Es waren vorhanden: 32,4% citronensäurelösliches  $\text{P}_2\text{O}_5$  (= 99% der Gesamtmenge); 30,6% citratlösliches  $\text{P}_2\text{O}_5$  (= 94% der Gesamtmenge).

Beim Auslaugen mit kaltem Wasser gingen nur 0,8%  $\text{Na}_2\text{O}$ , kein  $\text{CaO}$  in Lösung. Die Umsetzung verläuft offenbar nach der Gleichung:

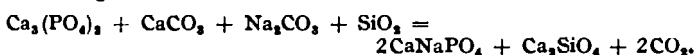


#### E. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$ .

Eine Mischung von je 1 Mol „Tricalciumphosphat“ (I), Calciumcarbonat, Soda und Kieselsäure wurde in gleicher Weise wie im vorigen Fall  $1\frac{1}{2}$  h lang bis auf  $1250^\circ$  erhitzt. Der Glühverlust betrug 16,2% und entsprach nahezu den vorhandenen Mengen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Das erhaltene Glühphosphat hatte folgende Zusammensetzung:

29,0%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 45,6%  $\text{CaO}$ , 12,8%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 12,1%  $\text{SiO}_2$ . Es waren vorhanden: 28,6% citronensäurelösliches  $\text{P}_2\text{O}_5$  (= 99% der Gesamtmenge); 26,9% citratlösliches  $\text{P}_2\text{O}_5$  (= 93% der Gesamtmenge).

Beim Schütteln mit kaltem Wasser gingen nur 1,0%  $\text{Na}_2\text{O}$  in Lösung. Die Umsetzung verläuft offenbar nach folgender Gleichung:



Aus den beiden Versuchen D und E ergibt sich somit, daß Tricalciumphosphat bei Gegenwart von 1 Mol  $\text{SiO}_2$  bereits durch 1 Mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nahezu quantitativ in das citratlösliche Calciumnatriumphosphat übergeführt wird, und daß es hierbei gleichgültig ist, ob der dabei abgespaltene

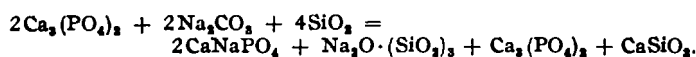
oder noch überschüssig vorhandene Kalk als Calciummetasilicat, Orthosilicat oder eine andere Zwischenstufe gebunden wird<sup>8)</sup>. Bei Gegenwart von  $\text{SiO}_2$  wird also der durch  $\text{Na}_2\text{O}$  aus Tricalciumphosphat verdrängte und gegebenenfalls sonst noch vorhandene Kalk gebunden und dadurch die völlige Ausnutzung des Alkalis zur Bildung von Calciumnatriumphosphat ermöglicht. Vielleicht treten die gebildeten Calciumsilicate mit dem Calciumnatriumphosphat zu Doppelverbindungen<sup>9)</sup> zusammen, obwohl trotz der Mannigfaltigkeit der so herstellbaren Glühphosphate, die auch noch bedeutende Mengen von Sesquioxiden enthalten können, keine Unterschiede in der Löslichkeit des  $\text{P}_2\text{O}_5$  auftreten.

#### F. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{SiO}_2$ .

Eine Mischung von je 1 Mol Tricalciumphosphat (II) und Soda sowie 2 Mol Kieselsäure wurde 1 h bei  $1250^\circ$  geglüht. Das Glühprodukt enthielt:

28,3%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 23,6% citronensäurelösliches  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 16,1% citratlösliches  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Trotz der Anwesenheit von 1 Mol Alkalioxyd wurden nur 57% des  $\text{P}_2\text{O}_5$  in das citratlösliche Dicalciumnatriumphosphat übergeführt.

Ist also mehr  $\text{SiO}_2$  vorhanden, als durch eines der 3 Mol  $\text{CaO}$  des Tricalciumphosphats zu Calciummetasilicat gebunden werden kann, so reißt das  $\text{SiO}_2$  einen Teil des Alkalioxyds an sich unter Bildung von Alkalipolysilicaten; ein entsprechender Teil des Tricalciumphosphats bleibt dann unverändert. Bei genannten Mischungsverhältnissen kann man die Umsetzung etwa folgendermaßen darstellen:

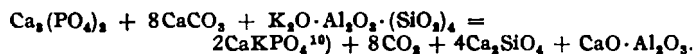


Grundlegend für die Aufschließung von Tricalciumphosphat durch Alkalisilicate war deshalb die von mir bereits 1913 im D. R. P. 277705 niedergelegte Erkenntnis, daß in den Mischungen so viel freies oder beim Glühen frei werdendes, nicht an  $\text{P}_2\text{O}_5$  gebundenes  $\text{CaO}$  (im folgenden als basischer Kalk oder basisches  $\text{CaO}$  bezeichnet) vorhanden sein muß, daß das vorhandene  $\text{SiO}_2$  (und gegebenenfalls  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zu Calciumsilicaten gebunden wird. Dadurch wurde es möglich, sogar die natürlichen Alkalipolysilicate, welche weit verbreitete und sehr wohlfeile Alkaliträger darstellen und an Stelle des Natriumoxyds das physiologisch viel wertvollere Kaliumoxyd enthalten, heranzuziehen, z. B. den Leucit,  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_4$ , oder den Phonolit, ein Mineralgemisch etwa von der mittleren Zusammensetzung  $\text{KNaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_3$ , oder die Feldspate. Diese Mineralien enthalten also auf 1 Mol Alkalioxyd etwa 3–4 Mol  $\text{SiO}_2$  und 1 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nach Vorschrift des genannten Patentes soll die Menge des basischen Kalks in der Mischung mindestens  $\frac{2}{3}$ , zweckmäßig jedoch bis zum  $1\frac{1}{4}$ -fachen des Gewichtes des Phonolits betragen, das heißt, in Molen ausgedrückt: Für 4 Mol  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welche im Phonolit auf 1 Mol Alkalioxyd vorhanden sind, sollen 4–8 Mol  $\text{CaO}$  anwesend sein, also ein solches Mengenverhältnis, daß sich Calciummeta- bis Orthosilicat (Aluminat) bilden kann. Ein

<sup>8)</sup> Die im D. R. P. 481177 aufgestellte Behauptung, das citratlösliche  $\text{CaNaPO}_4$  könne nur dann entstehen, wenn das Verhältnis von  $\text{CaO}$  zu  $\text{SiO}_2$  so eingestellt würde, daß außer dieser Verbindung das Calciumorthosilicat gebildet werde, entbehrt somit jeder Grundlage. Ebenso abwegig sind die Angaben von Brenek in Honcamp, Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, II, 345.

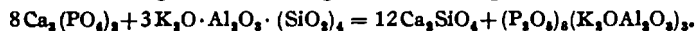
<sup>9)</sup> Verbindungen des Systems  $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$  sind von H. H. Franck u. a., a. a. O. S. 20, 27, neben  $\text{CaNaPO}_4$  als Bestandteil technischer Rhenaniaphosphate sowie bei synthetischen Versuchen nachgewiesen worden. Sie zeigen Rhenanitstruktur wie der „Carbonat-Natrium-Rhenanit“, s. Fußnote 6. Da auch bei Ersatz des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durch  $\text{K}_2\text{CO}_3$  Rhenanitstruktur aufzutreten scheint (s. Fußnote 10) und ferner eine von Trömel im alkalifreien System  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$  aufgefundene, etwa als  $16\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{SiO}_2$  zu formulierende Verbindung ebenfalls diese Struktur zeigt, soll der Begriff Rhenanit ähnlich wie der Begriff Apatit als Sammelbegriff für eine Reihe isomorpher Verbindungen dienen, deren chemische Zusammensetzung in bestimmten Grenzen variabel ist.

Überschuß soll vermieden werden. Mit Leucit als Aufschlußmittel kann man die Umsetzung wie folgt schreiben:



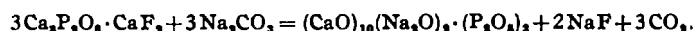
Viele frühere Vorschläge zum Aufschluß von Phosphaten sind daran gescheitert, daß die hier vorliegenden Gleichgewichtsverhältnisse nicht erkannt wurden.

Z. B. sollten nach dem Brit. Pat. 2585 (1913) Apatit und Leucit sich angeblich nach folgender Gleichung umsetzen:



Das Fluor des Apatits sollte sich als  $\text{SiF}_4$  beim Glühprozeß verflüchtigen. Eine derartige Umsetzung ist nicht möglich, und wie eigene Versuche gezeigt haben, erfolgt keinerlei Aufschluß der Phosphorsäure, da unter diesen Bedingungen die  $\text{SiO}_2$ -Verbindung kein Alkalioxyd an das  $\text{P}_2\text{O}_5$  abtrifft.

Auch das Verfahren von Wiborgh<sup>11)</sup>, welches im großen versucht worden ist, scheiterte aus der gleichen Ursache. Nach Wiborgh sollte Apatit durch Sintern mit Soda im Flammofen aufgeschlossen werden, wofür er folgende Umsatzgleichung angibt:



Er glaubte also durch Anlagerung von  $\text{Na}_2\text{O}$  an Apatit zu einem Calciumnatriumtetraphosphat zu gelangen, unter Überführung des Fluors in Fluornatrium. Die Gesamtreaktion hätte also 1 Mol Soda erfordert. Die zur Verfügung stehenden Apatite aus der Separation schwedischer Eisenerze enthielten jedoch noch namhafte Mengen Feldspat. Wiborgh stellte nun fest, daß bei Gegenwart von Feldspat sich der Sodaverbrauch um 50% höher stellte als nach der Theorie erforderlich war, da die Kaliumaluminiumpolysilicate bedeutende Mengen Alkalioxyd binden. Der hohe Sodaverbrauch machte infolgedessen das Verfahren unrentabel. Hätte Wiborgh die richtigen Gleichgewichtsverhältnisse erkannt und entsprechend D. R. P. 277705 reichliche Mengen basischen Kalk zugeschlagen, so wäre diese Schwierigkeit beseitigt worden, wenn auch ein technischer Erfolg im Flammofen nicht zu erwarten war.

## 2. Die Umsetzung von Tricalciumphosphat mit Alkalichloriden oder Kaliumsulfat als Alkaliträgern.

### G. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{KCl}(\text{NaCl}) + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Bereits von Solvay<sup>12)</sup> wurde 1885 vorgeschlagen, Rohphosphate durch Glühen mit Alkalichloriden unter Zuschlag von  $\text{SiO}_2$  oder Ton und Überleiten von Luft oder Wasserdampf aufzuschließen, indem zunächst unter Abtreibung von  $\text{HCl}$  Alkalisilicat gebildet werden soll nach  $2\text{KCl} + \text{SiO}_2 + x\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl}$ . Die Salzsäure konnte dann aus den Abgasen des Ofens durch Wasser niedergeschlagen werden. Da  $\text{NaCl}$  ein sehr billiger Alkaliträger ist und man bei Verwendung von  $\text{KCl}$  aus den Staßfurter Lagern zu hochprozentigen Kaliglühphosphaten hätte gelangen können, so würde diesem Verfahren eine große Bedeutung zukommen, wenn es durchführbar wäre. Wie viele von mir durchgeführte Versuche unter den verschiedensten Bedingungen und mit verschiedenen Mischungen gezeigt haben, ist dies nicht der Fall. Günstigstenfalls gelingt es, eine Umsetzung von etwa  $\frac{1}{3}$  Mol  $\text{Na}_2\text{O}$  auf 1 Mol  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  zu erzielen; dann tritt jedoch völliger Stillstand der Umsetzung ein, da sich offenbar ein Gleichgewichtszustand einstellt, welcher eine weitere Abtreibung der  $\text{HCl}$  in Gegenwart des alkalischen Umsatzproduktes verhindert. Bei einer Reaktionstemperatur von 900–1000°, wo anfangs die Abtreibung der  $\text{HCl}$  sehr lebhaft ist, erfolgt ferner bereits eine starke Verflüchtigung der Chloride mit den Abgasen.

Infolgedessen haben Chloride bisher keine Verwendung gefunden, und es erübrigt sich hier aus den angegebenen Gründen, auf die zahlreichen Mischungsrezepte der Patentliteratur einzugehen, da sie die vorhandenen Schwierigkeiten nicht beseitigen.

<sup>10)</sup> Nach Versuchen von H. H. Franck u. a., a. a. O. S. 4, scheint allerdings das Auftreten dieser dem  $\text{CaNaPO}_4$  analogen Verbindung etwas fraglich zu sein. Es sollen aber der Rhenanit-Komponente der technischen Rhenaniaphosphate analoge Verbindungen existieren, d. h. solche, die gleichfalls  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthalten, sich aber vom  $\text{CaKPO}_4$  dadurch unterscheiden, daß sie außerdem noch  $\text{CO}_2$  enthalten; s. hierzu Fußnote 9.

<sup>11)</sup> Brit. Pat. 2678 [1896].

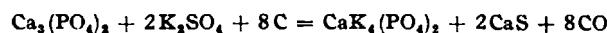
<sup>12)</sup> D. R. P. 37429.

### H. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SiO}_2$ .

Auch zur Herstellung von Kaliglühphosphat mit Hilfe von Kaliumsulfat sind schon viele Vorschläge gemacht worden, wobei man glaubte, daß sich Kaliumsulfat durch Sintern mit Tricalciumphosphat, gegebenenfalls unter Zuschlag von Kieselsäure, in analoger Weise umsetzen lasse wie Soda. Dies gelingt jedoch auf keine Weise, da die Verhältnisse hier gänzlich anders liegen. Es entstehen bei Sinterung im Drehofen nur halbgeschmolzene Massen, welche unzersetztes Kaliumsulfat neben Tricalciumphosphat enthalten. Die Alkalisulfate sind äußerst beständige Verbindungen, die zwischen 900 und 1050° schmelzen, erst bei Temperaturen von etwa 1350–1400° in Säure und Base zerlegt werden und bereits bei niedrigeren Temperaturen unzersetzt flüchtig sind. Es ist behauptet worden, daß durch Beimischung von Wasserdampf zu den Ofengasen die Spaltung sich beschleunigen lasse und die Reaktion bereits bei 1000° durchführbar sei<sup>13)</sup>. Wie zahlreiche eigene Versuche gezeigt haben, setzt sich jedoch ein Gemisch von Tricalciumphosphat, Kaliumsulfat, Kieselsäure, gegebenenfalls auch unter Zuschlag von Kalk, trotz Überleitens stark wasserdampfhaltiger Gase überhaupt nicht um, gleichgültig, wie auch die Mischungsverhältnisse gewählt werden. Selbst bei Steigerung der Temperatur auf 1250° kann keinerlei Aufschluß des  $\text{P}_2\text{O}_5$  erzielt werden.

Nach dem Verfahren von Knoop<sup>14)</sup> hat Wolters versucht, Rohphosphate durch Schmelzen mit Kaliumsulfat, Kalk und Kieselsäure bei Weißglut aufzuschließen. Hierbei können vollständig citratlösliche Schmelzen erhalten werden, jedoch waren die technischen Schwierigkeiten infolge der hohen erforderlichen Temperatur und des Angriffs der Schmelzen auf das feuerfeste Material außerordentlich groß, so daß das Verfahren wieder aufgegeben werden mußte.

Der Vorschlag von Haßlacher<sup>15)</sup>, Rohphosphat mit Kaliumsulfat und Kohle, in analoger Weise wie bei dem Leblanc-Sodaprozeß, zu schmelzen nach der Reaktion:



ist wegen des hohen Gehalts der Schmelze an pflanzengiftigem  $\text{CaS}$  unbrauchbar, ganz abgesehen von den anderen Schwierigkeiten.

Nach mehrjährigen, zusammen mit meinem Mitarbeiter Dr. Kampli im Physikal.-Chem. Institut der Universität Basel durchgeführten Studien, welche später durch Drehofenversuche im halbgroßen Maßstabe ergänzt wurden, ist es mir neuerdings gelungen, auch dieses Problem durch einen Sinterprozeß im Drehofen zu lösen<sup>16)</sup>. Eine innige Mischung von Rohphosphat, Kaliumsulfat, Kieselsäure (Ton) und Kohle wird in kleine Formkörper gebracht, die dann im Drehofen unter vorsichtigem Erhitzen auf Temperaturen zwischen 800° und 1000° in einem lebhaften Strom von leicht reduzierenden, sauerstofffreien Heizgasen und unter Aufrechterhaltung der porösen Beschaffenheit einem Reduktionsprozeß unterworfen werden. Erst nachdem der größte Teil des Sulfats zerstört und in das feuerbeständige Kaliumcalciumphosphat übergegangen ist, wird die Temperatur im letzten Teil des Ofens auf 1100–1200° bis zur vollen Sinterung des Materials gesteigert. Dabei ist die Menge der feuerbeständigen sauren Bestandteile der Rohmischung ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) so zu wählen, daß alle vorhandenen basischen Bestandteile ( $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) gebunden werden, also keine freien Basen vorhanden sind. Unter diesen Bedingungen läßt sich der Reduktionsprozeß so durchführen, daß kein Sulfid entsteht und der Schwefel als  $\text{SO}_2$  oder (bei mehr Kohle) als elementarer Schwefel mit den Abgasen abgetrieben wird. Trotz der Gegenwart von Kohle erfolgt keinerlei Verflüchtigung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  durch Reduktion. Als Reduktionsmittel können auch Sulfide verwendet werden, z. B. Pyrit, dessen Schwefel

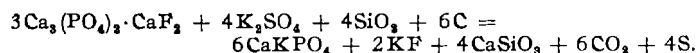
<sup>13)</sup> D. R. P. 492310 [1930].

<sup>14)</sup> D. R. P. 101205 [1897].

<sup>15)</sup> D. R. P. 109963 [1900].

<sup>16)</sup> D. R. P. 600269 und 603003.

zusammen mit dem Sulfatschwefel abgetrieben wird, oder die aus einem Gemisch von Soda und Schwefelcalcium bestehende Rohsoda<sup>17)</sup>. Das im Apatit enthaltene Fluor wird als KF zusammen mit etwas  $K_2SO_4$  abgetrieben und kann aus den Abgasen zurückgewonnen werden. Auch die Kondensation des darin enthaltenen Schwefels macht heute keine Schwierigkeiten mehr, nachdem man neuerdings mehrere Verfahren ausgearbeitet hat, auch verdünnte Gase zu verarbeiten. Der Reaktionsverlauf bei Verwendung von Fluorapatit läßt sich folgendermaßen darstellen:



Das so hergestellte Produkt enthält bis zu 28%  $P_2O_5$  + 20%  $K_2O$  + 37%  $CaO$ .

### III. Die technische Herstellung von Glühphosphaten.

Die technische Herstellung der Glühphosphate gestaltet sich sehr verschieden je nach der Zusammensetzung der Rohstoffe und der Art der alkalihaltigen Zuschläge.

Bekanntlich ist in fast allen Rohphosphaten die Phosphorsäure nicht in Form von  $Ca_3(PO_4)_2$ , sondern als Apatit,  $3Ca_3P_2O_8 \cdot CaF_2$ , vorhanden, wobei F durch Cl oder OH ersetzt sein kann. Meistens sind sie auch noch durch Nebenbestandteile mehr oder weniger stark verunreinigt, besonders durch basische Kalkverbindungen, wie  $CaCO_3$ ,  $CaSO_4$ , oder durch  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ . Da auch die alkalihaltigen Zuschläge in ihren Eigenschaften (und Nebenbestandteilen) sehr verschieden sind, so ist die thermische Aufschließung dieser Mischungen durch Sinterung ein sehr verwickeltes Problem, das nicht nur von der richtigen chemischen Zusammensetzung der Mischungen, sondern auch von deren Schmelzpunkten beeinflusst wird. Günstig für das Verfahren ist der Umstand, daß die Überführung des Tricalciumphosphats in das citratlösliche Calciumnatriumphosphat bei Gegenwart von mindestens 1 Mol Alkalioxyd verhältnismäßig schnell verläuft und der Aufschluß bei voller Sinterung bzw. beginnendem Schmelzen des Materials mit Sicherheit erreicht wird. Die bereits bei Rotglut beginnende Umsetzung ist bei Erreichung einer Maximaltemperatur von 1150–1250° vollständig. Durch das Zusammenwirken dieser Faktoren wurde der technische Erfolg erzielt. Im allg. gelingt es, nach meinem Verfahren fast jedes Rohphosphat unter Verwendung des Drehofens aufzuschließen. Konnten doch sogar mit dem leichtschmelzenden Kriegs-Rhenaniaphosphat im Drehofen Tagesdurchsätze bis zu 240 t pro Ofen erreicht werden!

Die Aufbereitung der Mischungen kann nach dem Naß- oder Trockenverfahren erfolgen. Während in dem Kriegsbetriebe Diesdorf trockene Aufbereitung angewandt wurde, erfolgte diese in Obourg und in dem bei Kriegsende von mir eingerichteten Betrieb Brunsbüttelkoog i. H. nach dem Naßverfahren. Bei größeren Sodazuschlägen, wie sie später bei Verarbeitung hochprozentiger Rohphosphate erforderlich wurden, traten hierbei jedoch große Schwierigkeiten auf, da die Soda aus dem Dickschlamm beim Verdampfen des Wassers im Drehofen auskristallisierte, was äußerst unangenehme Schlammringe hervorrief. Es gelang jedoch durch Übergang zur trockenen Aufbereitung, die von mir und meinem Mitarbeiter Dr. Falco bereits 1921/22 in Brunsbüttelkoog bei Herstellung hochprozentiger Rhenaniaphosphate eingeführt wurde, auch diese technische Klippe zu umschiffen.

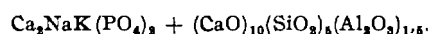
Zu den Mischungen und Glühprodukten, welche nach dem Verfahren herstellbar sind, sei noch kurz folgendes bemerkt.

<sup>17)</sup> D. R. P. 606012.

Kreidephosphate. Diese, im wesentlichen aus Mischungen von Kalkphosphat und Calciumcarbonat bestehenden, weit verbreiteten Rohphosphate lassen sich mit Vorteil durch kalihaltige Gesteine, wie Phonolit oder Leucit, aufschließen, da sie den dazu erforderlichen basischen Kalk bereits enthalten. Bekanntlich gelang es im Kriege, wo Deutschland infolge der feindlichen Blockade von der Zufuhr der Überseephosphate völlig abgeschnitten wurde und auch Soda knapp war, die Kreidephosphate Belgiens und Frankreichs durch alleinigen Zuschlag von Eifelphonolit (36 Tl. Phonolit auf 100 Tl. Kreidephosphat mit einem Gehalt von 30%  $Ca_3(PO_4)_2$  und etwa 60%  $CaCO_3$ ) aufzuschließen. Das zu mehreren hunderttausend Tonnen hergestellte Kriegs-Rhenaniaphosphat hatte nach Remy<sup>18)</sup>, der viele Analysen bringt, folgende Zusammensetzung:

12,2%  $P_2O_5$ , 44–50%  $CaO$ , 20–22%  $SiO_2$ , 10–13%  $Al_2O_3$  +  $Fe_2O_3$ , 5–5,5%  $Na_2O$  +  $K_2O$ . Es enthielt nach Remy im Mittel 9,2% citronensäurelösliches  $P_2O_5$ , welches zu 82–94%, im Mittel 88% citratlöslich war.

Das Produkt war also nur etwa zu 75% aufgeschlossen. Die Ursache lag — wie mir damals wohlbekannt war — darin, daß dazu die Alkalimenge, welche in dem Gemisch vorhanden war, nicht ausreichte. Eine Erhöhung des Phonolitzuschlags erwies sich als undurchführbar, weil das den Schmelzpunkt der Mischung, welche bereits etwa 33%  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$  enthielt, so weit herabgedrückt hätte, daß sie im Drehofen nicht mehr zu verarbeiten gewesen wäre. Hätten nur 2% Soda als Zuschlag beschafft werden können, so wäre ein nahezu vollständiger Aufschluß erzielt worden. Zieht man den unaufgeschlossenen Teil des  $Ca_3(PO_4)_2$  ab, so berechnet sich die molekulare Zusammensetzung zu:

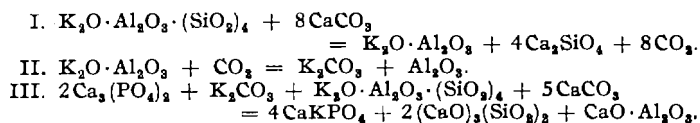


Es waren also auf 1 Mol der  $P_2O_5$ -Verbindung nicht weniger als 6,5 Mol saure Bestandteile vorhanden, ein Zeichen, wie außerordentlich elastisch das Verfahren ist.

In der Nachkriegszeit konnte durch gleichzeitigen Zuschlag von Phonolit und Soda der Gehalt des Glühphosphats bedeutend gesteigert werden und auch fast völlige Löslichkeit erzielt werden. So zeigt eine Analyse<sup>19)</sup> des 1921 im Großbetrieb hergestellten Rhenaniaphosphats bereits: 18,5%  $P_2O_5$ , 18,0% citronensäurelösliches  $P_2O_5$ , 17,7% citratlösliches  $P_2O_5$ , ferner 2,5%  $K_2O$ .

Aus meinen bisherigen Ausführungen ergibt sich bereits, daß es mit Hilfe kalihaltiger Gesteine, wie Phonolit, leider nicht möglich ist, Glühphosphate herzustellen, welche hohe Gehalte an  $K_2O$  neben  $P_2O_5$  aufweisen, und zwar infolge der großen Mengen der Ballaststoffe  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$ , welche eingeführt und durch  $CaO$  gebunden werden müssen. Bessere Aussichten bietet der in Italien in ungeheuren Mengen vorhandene Leucit, welcher leicht durch elektromagnetische Aufbereitung mit einem Kaligehalt von 17 bis 18% gewonnen werden kann. Durch Sinterung von afrikanischen Kreidephosphaten mit Leucit kann man Kaliglühphosphate mit 8%  $K_2O$  + 12% citratlösli.  $P_2O_5$  erhalten. Bei gleichzeitigem Zuschlag von Soda gelangt man zu Kaliglühphosphaten mit 8%  $K_2O$  + 18%  $P_2O_5$ ; das sind bereits Gehalte, die sich durch Mischen von Superphosphat mit Kalisalzen nicht mehr herstellen lassen.

Sehr interessant ist die Möglichkeit, nach einem weiteren von mir vorgeschlagenen Verfahren<sup>20)</sup>, das technisch durchaus erprobt ist, hochprozentige Kaliglühphosphate unter alleiniger Verwendung von kalihaltigen Gesteinen, wie Phonolit oder Leucit, herzustellen, unter gleichzeitiger Gewinnung des Gehaltes der Gesteine an Tonerde, entsprechend folgenden Reaktionen:



Eine Mischung von Leucit und Kalkstein wird im Drehofen bis zur Sinterung erhitzt; sodann wird (mit 90% Ausbeute) Kaliumaluminat ausgelaut und aus der erhaltenen Lösung durch  $CO_2$  (Drehofenabgase) die reine Tonerde ausgefällt und abfiltriert. Die zu 90% aus  $K_2CO_3$ , zu 10% aus  $Na_2CO_3$  bestehende Lauge wird darauf zu einer aus Kreidephosphat und Leucit bestehenden Rohmischung gegeben, so daß ein dicker Schlamm entsteht, der dann in einem Drehofen gebrannt wird. So erhält man außer Tonerde

<sup>18)</sup> Remy, Versuche mit Rhenaniaphosphat, Landwirtsch. Jahrbücher, 1921, Bd. 56, Heft 1, u. Bd. 59, Heft 2.

<sup>19)</sup> Möller, Vortrag auf der Landw. Woche in Gotha, 1922.

<sup>20)</sup> Ital. Pat. 259151.



ein Kaligluhphosphat mit 14%  $K_2O$  und 20%  $P_2O_5$ . Der bei Prozeß I auf dem Drehfilter zurückbleibende Calciumsilicatschlamm kann, nach entsprechender Korrektur durch Zuschlag von Ton und Kalk, weiter auf Zement verarbeitet werden.

Die Errichtung eines Großbetriebes zur Nutzbarmachung der Leucite, welche ich bereits vor Jahren bei Rom in Angriff genommen hatte<sup>21)</sup>, ist leider aus besonderen Gründen, die nicht technischer Natur sind, ins Stocken geraten.

**Kieselige Phosphate.** Das Gegenstück zu den stark kreidehaltigen Phosphaten sind die an Kieselsäure und Ton reichen Phosphate (z. B. die Lütticher Phosphate, gewisse Lahnphosphate, Koprolithe), welche oft bis zu 50% saure Bestandteile enthalten. Diese schließt man durch Soda auf, indem gleichzeitig so viel Kalk oder besser noch Kreidephosphate zugeschlagen werden, daß die sauren Bestandteile gebunden werden<sup>22)</sup>. Durch Aufschließen einer geeigneten Mischung von minderwertigen, für sich nur schwierig verwertbaren Rohphosphaten läßt sich auf diesem Wege ein marktfähiges Glühphosphat mit überraschend hohem Gehalt an  $P_2O_5$  herstellen, etwa in gleicher Gehaltslage wie Superphosphat. Z. B. liefert eine Mischung von

50 Tl. eines Lahnphosphats (mit 45%  $Ca_3(PO_4)_2$ , 20%  $SiO_2$ , 20%  $Al_2O_3$ ),

50 Tl. eines Kreidephosphats (mit 28%  $Ca_3(PO_4)_2$ , 65%  $CaCO_3$ )

15 Tl. Soda

ein Glühphosphat mit etwa 17% citratlöslichem  $P_2O_5$ .

Verwendet man an Stelle von Soda nach D. R. P. 600269 Kaliumsulfat und Kohle, so erhält man ein Produkt, welches außerdem noch 13%  $K_2O$  enthält.

**Hochprozentige Rohphosphate.** Die handelsüblichen Rohphosphate enthalten meistens zwischen 60 und 75%  $Ca_3(PO_4)_2$  in Form von Apatit. Sie werden in erster Linie als Ausgangsmaterial für Glühphosphate verwendet, wobei in der Hauptsache Soda als Alkaliträger dient. Ihre Verarbeitung gestaltet sich besonders einfach, da die Glühphosphatherstellung — sowohl was Aufbereitung wie Brennprozeß anbelangt — um so leichter ist, je hochprozentiger das Ausgangsmaterial ist.

Amerikanische Pebblephosphate und Hardrocks enthalten häufig bereits so viel  $SiO_2$ , daß sich ein besonderer Zusatz erübrigt. Diese werden dann, wie ich bereits in den Schweiz. Patenten 91881 und 95667 (1921) und im Franz. Pat. 23549 ausführlicher erläutert habe, lediglich unter Zuschlag von Soda aufgeschlossen. Die feingemahlene Mischung wird, nach leichter Anfeuchtung, in den Drehöfen eingeführt, und bis zur vollen Sinterung oder bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt, wozu eine Endtemperatur von etwa 1150° bis 1250° erforderlich ist. Pebblephosphat liefert so, unter Zusatz von etwa 24% Soda, ein Glühphosphat mit etwa 27% citratlöslichem  $P_2O_5$ .

Fehlt es dagegen an  $SiO_2$ , so wird außer Soda noch so viel Phonolit zugeschlagen, wie nach den früher gegebenen Regeln aufgenommen werden kann (meistens 10–20% auf 100% Phosphat), und dadurch eine entsprechende Menge Soda erspart.

Sind solche Gesteine nicht frachtgünstig zu haben, so kann Sand oder Ton oder ein kieseliges Phosphat zugeschlagen werden.

**Kola-Apatite.** Ein sehr wertvolles Ausgangsmaterial für Glühphosphate sind die im Murmangebiet in Rußland aufgefundenen Apatitlager von ungeheurer Mächtigkeit. Dieses Mineral besteht aus einer natürlichen Verwachsung von etwa 3 Tl. Apatit und 1 Tl. Nephelin,  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (SiO_2)_2$ , also einem Natriumaluminiumsilicat, in welchem, ähnlich wie im Phonolit, ein Teil des Natrons durch Kali ersetzt ist. Nach eigenen Untersuchungen ist dieses interessante Mineral wie folgt zusammengesetzt:

31%  $P_2O_5$ , 41%  $CaO$ , 12%  $SiO_2$ , 8%  $Al_2O_3$ , 4,5%  $Na_2O + K_2O$ , 2,5% F. Es ist nicht nur reich an Phosphorsäure, sondern enthält auch bereits einen Teil der für den alkalischen Glühphosphataufschluß erforderlichen Alkalien und die nötige Kieselsäure. Ergänzt man das noch fehlende Alkali durch Zuschlag von Soda und erhöht zweckmäßig auch den  $CaO$ -Gehalt noch um ein geringes, entsprechend den im D. R. P. 277705 für Phonolit gegebenen Richtlinien, so gelangt man durch Sinterung zu einem Glühphosphat mit etwa 25% citratlöslichem  $P_2O_5$ .

Das rohe Mineral wird zu einem großen Teil in Aufbereitungsanlagen in Apatitkonzentrat und Nephelin geschieden. Im Jahre 1935 wurden bereits 770000 t Konzentrat gewonnen; die Erzeugung sollte im Jahre 1937 auf 2 Millionen t gesteigert werden<sup>23)</sup>. Dieses Apatitkonzentrat enthält etwa 38–39%  $P_2O_5$  neben 52%  $CaO$  und 3% F, stellt also einen sehr hochprozentigen Apatit dar. Durch Sintern dieses Produktes unter Zuschlag von Soda und Sand erhielt

ich im Drehofen ein Glühphosphat mit 28,5%  $P_2O_5$ , 27,6% citronensäurelöslichem  $P_2O_5$ , 27,4% citratlöslichem  $P_2O_5$ . Das Glühphosphat war also nahezu vollständig citratlöslich.

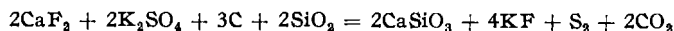
Da nach den russischen Angaben das Roherz mit 4,2 Rubel pro t bewertet wird (offenbar ab Grube), das Konzentrat dagegen mit 7,5 Rubel pro t, so ergibt sich hieraus, ein wie billiges und wertvolles Ausgangsmaterial für die Glühphosphatherstellung das rohe Mineral ist. Die Apatitausfuhr Rußlands betrug 1936 bereits 506000 t, davon 121200 t rohes Mineral<sup>24)</sup>.

Auch zur Herstellung von Kaligluhphosphat durch Aufschließung mit  $K_2SO_4$  und Kohle nach D. R. P. 600269 ist dieses Mineral bestens geeignet. Es lieferte mir bei einem Versuch ein Produkt mit 26,4%  $P_2O_5$ , 25,4% citronensäurelöslichem  $P_2O_5$ , 23,8% citratlöslichem  $P_2O_5$  und 13,6%  $K_2O$ .

**Fluorapatite<sup>25)</sup>.** Die meisten Rohphosphate enthalten etwa 2–3% Fluor in Form von Fluorapatit. Wie bereits Wiborgh angibt, wird  $CaF_2$  bei der Sinterung durch  $Na_2CO_3$  in NaF übergeführt, welche Reaktion bekanntlich durch  $SiO_2$  noch begünstigt wird. Wahrscheinlich bilden sich auch komplexe Fluoride von NaF und den Sesquioxiden, wie auch des  $SiO_2$ . In Übereinstimmung mit diesem Befund zeigt die Praxis bei Verarbeitung fluorhaltiger Rohphosphate stets einen gewissen Mehrverbrauch an Alkalien über die Menge hinaus (1 Mol), welche zur Überführung des Tricalciumphosphats in Calciumnatriumphosphat erforderlich ist. Bei Erreichung der Sintertemperatur beginnen sich beim Brennen der Glühphosphatmischungen gewisse Mengen von  $SiF_4$  und HF zu verflüchtigen, wobei die freie Säure offenbar durch Einwirkung des in den Feuerungsgasen des Drehofens reichlich vorhandenen Wasserdampfs entsteht (die üblichen Heizkohlen liefern bei etwa 5% H etwa 50% ihres Gewichtes an Wasserdampf bei der Verbrennung). Eine weitgehende Abtreibung des Fluors findet jedoch nicht statt; einerseits, weil der Aufenthalt des Materials in der Sinterzone nur kurz ist, andererseits, weil die im Drehofen vorliegenden Bedingungen überhaupt dies verhindern, da das den Ofengasen entgegen gewälzte Brenngut infolge seiner stark basischen Beschaffenheit und der vorhandenen Soda die in der Sinterzone flüchtig gegangenen sauren Gase im hinteren Teile des Ofens wieder aufnimmt. Der Fluorgehalt der Rohphosphate findet sich deshalb zu einem großen Teil im fertigen Glühphosphat wieder, das infolgedessen meistens 1–2% Fluor enthält, ohne daß dies die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure beeinträchtigt. Es zeigt sich also, daß unter den vorliegenden Verhältnissen das Calciumnatriumphosphat mit den bei der Umsetzung gebildeten Fluorverbindungen keinen unlöslichen Apatit zurückbildet. Dies ist ein großer Vorteil meines Sinterverfahrens gegenüber den zahlreichen Vorschlägen, wonach Apatite allein durch Sintern bei Weißglut (1400–1600°) ohne Anwendung von Alkalien aufgeschlossen werden sollen, unter Bildung citronensäurelöslichen Tricalciumphosphats oder ähnlicher Kalkverbindungen, u. U. Kalk-Silicophosphaten. Eine solche Aufschließung ist nur dann möglich, wenn alles Fluor ausgetrieben wird, da andernfalls die Kalkverbindungen mit Calciumfluorid stets unlöslichen Apatit zurückbilden. Trotz langer Erhitzung bei Weißglut, Gegenwart von Wasserdampf und Kieselsäure erfolgt diese Austreibung jedoch nur äußerst schwierig, wie eigene Versuche gezeigt haben.

Aus den angeführten Gründen dürfte es sich erübrigen, auf verschiedene in der Patentliteratur veröffentlichte Vorschläge einzugehen, durch welche bei der Herstellung von Calciumnatriumphosphat durch Sintern mit Alkalisilicat das vorhandene Fluor völlig ausgetrieben werden soll, da dies weder notwendig, noch technisch einfach ist.

Verhältnismäßig weitgehend verflüchtigt sich das Fluor lediglich bei dem Verfahren nach D. R. P. 600269 als relativ leicht flüchtiges KF, in welches das Fluor überführt wird nach der Reaktion:



Aus den Abgasen läßt es sich durch bekannte Mittel gewinnen.

**Gips haltige Rohphosphate.** Rohphosphate mit höheren Gehalten an Gips lassen sich mit Soda nur schwierig verarbeiten, da  $CaSO_4$  mit  $Na_2CO_3$  leicht schmelzende Mischungen bildet, welche zur Ansatzbildung oder gar Schmelzflüssen in den Drehöfen führen. Da die Sulfate auch bei Sintertemperatur beständig sind, werden sie beim Brennen nicht zerstört; auch Dampf bleibt ohne Einwirkung.

#### IV. Volkswirtschaftlicher Ausblick.

Für die Herstellung von Glühphosphaten sprechen, wie ich von Anfang an betont habe, vor allem in Deutschland wichtige volkswirtschaftliche Gründe. Wenn diese Gesichtspunkte trotz der bitteren Erfahrungen des Welt-

<sup>21)</sup> Siehe Messerschmitt, L'utilizzazione delle rocce potassiche G. Chim. ind. appl. 1924, S. 431.

<sup>22)</sup> Siehe mein Belg. Pat. 291817 [1920].

<sup>23)</sup> Chem. Ind. 50, 447 [1936].

<sup>24)</sup> Chem. Ind. 60, 680 [1937].

<sup>25)</sup> Vgl. hierzu auch H. H. Franck u. a., a. a. O. S. 25.

krieges unter dem Einfluß liberalistischer Wirtschaftsauffassungen lange verkannt wurden, so haben sie sich heute unter nationalsozialistischer Führung wieder durchgesetzt, mit dem Ziel, möglichst weitgehende wirtschaftliche Unabhängigkeit vom Auslande und die Nahrungsfreiheit zu erlangen.

Leider ist der deutsche Boden arm an Phosphorsäure, und dieser lebenswichtige Grundstoff muß daher zum großen Teil in Form von Rohphosphaten eingeführt werden. Wenn wir diese zu Glühphosphaten verarbeiten, brauchen wir weder die reinsten und damit teuersten Qualitäten zu beziehen noch benötigen wir die großen Mengen Schwefelsäure zur Aufschließung, wie es bei Herstellung von Superphosphat der Fall ist, und können ferner noch gewisse Mengen von Rohphosphaten minderer Qualität, welche uns der heimische Boden (insbes. in Bayern und an der Lahn) liefern kann, mit verarbeiten.

In unserer heimischen Schwefelsäureindustrie besteht immer noch große Abhängigkeit vom Auslande, und natürlich auch Devisenbedarf.

Im Jahre 1935 wurden in Deutschland 1,57 Mill. t Schwefelsäure<sup>26)</sup> hergestellt, wozu der weitaus größte Teil der Rohstoffe, nämlich 817000 t Schwefelkies, aus dem Ausland beschafft werden mußte. Von der hergestellten Schwefelsäure dienten (als  $\text{SO}_3$  gerechnet): 372000 t  $\text{SO}_3$  (= 30 % der gesamten) zur Herstellung des den Boden versäuernden und entkalkenden schwefelsauren Ammoniaks, von dem ein großer Teil noch mit dem sauren Superphosphat gemischt als Ammoniak-Superphosphat auf den Markt gebracht wurde; ferner dienten 170000 t  $\text{SO}_3$  (= 13 % der gesamten) zur Herstellung von Superphosphat.

Insgesamt wanderten mit diesen Produkten also nicht weniger als 542000 t  $\text{SO}_3$  (= 43 % der gesamten Schwefelsäurerzeugung) auf die Äcker, ohne Berücksichtigung der Mengen Ammonsulfat, welche durch Umsatz mit Gips hergestellt wurden.

Bei der Glühphosphatherstellung tritt an die Stelle der Schwefelsäure als Aufschlußmittel die unter Verwendung unerschöpflicher deutscher Rohstoffe (NaCl, Kohle und Kalk) hergestellte Soda, ferner in gewissem Umfang das reichlich vorhandene Naturgestein Phonolit, und (bei dem noch im Entwicklungsstadium befindlichen Kaliglühphosphatverfahren) der deutsche Monopolverstoff Kaliumsulfat. Bei Herstellung von Kaliglühphosphat würde also die Soda, welche jetzt den Hauptausgabeposten der Fabrikation darstellt, fortfallen und das Aufschlußmittel theoretisch überhaupt nichts mehr kosten. Während Kaliumsulfat bisher direkt an die Landwirtschaft als Düngemittel geliefert wird, macht es bei der Herstellung von Kaliglühphosphat lediglich einen Umweg, indem es zur pyrogenen Aufschließung der Rohphosphate dient, um sodann in der veredelten Form einer hochprozentigen, säurefreien Kombination von  $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$  der landwirtschaftlichen Verwendung zugeführt zu werden. Als Nebenprodukt liefert das Kaliglühphosphatverfahren noch Schwefel oder Schwefelsäure.

Infolge des Kalkmangels und der Versäuerung der deutschen Böden<sup>27)</sup> (kaum ein Drittel der landwirtschaftlich genutzten Böden befindet sich in dem erforderlichen Kalkzustand!) dürfte es nur dann möglich sein, durch vermehrte Kunstdüngerverwendung die Ernten auf die Dauer weiter zu steigern, wenn vor allem der Versäuerung Einhalt getan wird. Dazu können die Glühphosphate zu ihrem Teil beitragen. Sie enthalten keine Salze, welche auf den Boden entkalkend wirken könnten. In den Glühphosphaten steht

die Phosphorsäure in einer basischen, der wasserlöslichen Phosphorsäure gleichwertigen Form<sup>28)</sup> zur Verfügung, im Kaliglühphosphat auch noch eine basische, chlor- und schwefelsäurefreie Form des Kalis, und gleichzeitig so bedeutende Mengen von basischem Kalk (35–40 % des Gewichtes), daß ein großer Teil des Bedarfs von Pflanze und Boden gedeckt wird, ohne daß dafür besondere Kosten aufzuwenden sind. In Mischung mit Kalkstickstoff oder Kalk-, Kali- oder Natronsalpeter ermöglichen sie ferner die Herstellung stark basischer, säurefreier Mischdünger mit höchsten Gehalten an allen vier Hauptnährstoffen N,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}$ .

### Zusammenfassung.

1. An sich citronensäurelösliches Tricalciumphosphat wird durch Glühen mit  $\text{CaO}$  bei Temperaturen von 1250° in unlösliche Verbindungen übergeführt.

2. Zuschlag von  $\text{SiO}_2$  verhindert den Rückgang der Löslichkeit, bewirkt jedoch bei diesen Temperaturen keine Aufschließung des  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  zu citratlöslichen Verbindungen, auch nicht bei Verwendung von 2 Mol  $\text{SiO}_2$ .

3. Tricalciumphosphat wird durch Glühen mit 1 Mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in das citratlösliche Calciumnatriumphosphat unter Abspaltung von  $\text{CaO}$  übergeführt, jedoch ist die Umsetzung nicht vollständig. Vollständige Umsetzung erfolgt durch etwa  $\frac{1}{3}$  Mol Überschuß, wobei der Überschuß der Soda angelagert wird.

4. Tricalciumphosphat tauscht bei mäßigen Temperaturen bis 1000° nur das erste Mol  $\text{CaO}$  aus gegen  $\text{Na}_2\text{O}$ , auch bei Anwendung eines Überschusses von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

5. Tricalciumphosphat wird durch 1 Mol  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  quantitativ, also unter vollständiger Ausnutzung des Alkalis, in das citratlösliche Calciumnatriumphosphat übergeführt.

6. Im Vierstoffsystem  $\text{P}_2\text{O}_5\text{—SiO}_2\text{—CaO—Na}_2\text{O}$  besteht beim Sintern und Schmelzen ein Gleichgewicht zwischen den Säuren und Basen, das zu der Verbindung  $\text{CaNaPO}_4$  neben  $\text{CaSiO}_3$  oder  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  oder  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  führt, wobei die Basizität des Calciumsilicates für die Überführung in die Verbindung  $\text{CaNaPO}_4$  ohne Belang ist, und nur von der Menge des zugeschlagenen  $\text{CaO}$  abhängt.

7. Ist mehr  $\text{SiO}_2$  vorhanden, als durch das erste Mol  $\text{CaO}$  des Tricalciumphosphats zu Metasilicat gebunden werden kann, so erfolgt durch 1 Mol Alkalioxyd nur ein Teilaufschluß des Tricalciumphosphats zu Calciumalkaliphosphat, da das  $\text{SiO}_2$  einen Teil des Alkalis bindet.

8. Auch durch 1 Mol eines Alkalipolysilicates wird Tricalciumphosphat vollständig in Calciumalkaliphosphat übergeführt, wenn außer dem für diese  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Verbindung benötigten  $\text{CaO}$  noch so viel nicht an  $\text{P}_2\text{O}_5$  gebundenes  $\text{CaO}$  vorhanden ist, daß das gesamte  $\text{SiO}_2$  zu Calciumsilicaten gebunden wird.

9. Fluorapatite erfordern zum Aufschluß durch Alkalisilicate mehr als 1 Mol Alkalioxyd zwecks Bindung des Fluors zu  $\text{NaF}$ .

10. Die Zerstörung des Apatitkomplexes durch Glühen mit Alkalisilicat ist auch ohne Verflüchtigung des Fluors endgültig, so daß das Glühprodukt trotz Vorhandenseins von Fluor citratlöslich ist. [A. 16.]

<sup>28)</sup> Siehe hierzu die jahrelangen vergleichenden „Phosphorsäuredüngungsversuche mit Superphosphat, Thomasmehl, Rhenianaphosphat und Dicalciumphosphat auf vier verschiedenen Bodenarten“ des Agrikulturchemischen Instituts der Hochschule Weihenstephan, Landwirtsch. Jb. 1924, Bd. 59, Heft 5 u. 1926, Bd. 63, Heft 4.

<sup>26)</sup> Chem. Ind. 60, 194 [1937].

<sup>27)</sup> Siehe hierzu die sehr instructive Schrift des Reichsnährstands, verfaßt von L. Schmitt, Darmstadt, „Die Kalkdüngung“, Reichsnährstand Verlags-Ges., Berlin, 1935.