

Die neuere Entwicklung der Chemie der Superphosphat-Herstellung*)

Von H. STEVENIUS-NIELSEN, Oberingenieur der A/S Dansk Svovlsyre- & Superphosphat-Fabrik

Die wichtigsten phosphorsäure-haltigen Rohstoffe der Superphosphat-Fabrikation sind — wie bekannt — Apatit und Phosphorit („Rohphosphate“), deren Phosphorsäure-Gehalt hauptsächlich in Form verschiedener Apatite vorliegt, besonders Fluor- und Hydroxylapatit. Außerdem sind enthalten wechselnde Mengen Calciumcarbonat, -fluorid und -sulfat, Eisen- und Aluminiumphosphat, Kieselsäure, Silicate, kleine Mengen Jod und Chlor (wahrscheinlich als die entsprechenden Apatite gebunden) sowie geringe Mengen organischer Substanz, diese jedoch nicht in den eigentlich mineralisierten Apatiten. Häufig kommen auch Magnesium-Verbindungen vor, und ferner können die Rohphosphate eine Reihe verschiedener Grundstoffe in kleinen Mengen, oft nur als Spuren, enthalten.

Die Aufgabe der Superphosphat-Fabrikation besteht darin, das Rohphosphat mittels Schwefelsäure in ein leicht versendbares und leicht streubares Phosphorsäure-Düngemittel zu verwandeln, in welchem möglichst viel vom Phosphorsäure-Gehalt des Rohphosphats in solche chemischen Verbindungen verwandelt ist, die für die Pflanzen leicht zugänglich sind. Man sucht i. allg. die Herstellung so zu leiten, daß die Phosphorsäure im Fertigprodukt als „wasserlösliche Phosphorsäure“ vorliegt, d. h. als primäre Phosphate, sowie eine gewisse Menge freier Phosphorsäure, die man jedoch so klein wie möglich hält, die aber notwendig ist, teils um die Prozesse innerhalb einer passenden Zeit durchzuführen, teils um der Hydrolyse der primären Phosphate entgegenwirken zu können.

Wenn feinvermahlenes Rohphosphat mit Schwefelsäure passender Menge und Konzentration gemischt wird, geht eine Reihe chemischer Prozesse vor sich, in deren Verlauf die anfänglich dünnflüssige Mischung ziemlich schnell zu einer festen Masse erstarrt. Es ist selbstverständlich ein unschätzbarer technischer Vorteil, daß man durch eine solche Mischung unmittelbar ein festes Produkt bekommt, das nicht von einer flüssigen Phase isoliert zu werden braucht, und diese Tatsache muß als der Hauptgrund dafür angesehen werden, daß das Superphosphat sich 100 Jahre hindurch als der wichtigste Phosphorsäure-Dünger hat geltend machen können.

Ohne übrigens auf die Technologie der Superphosphat-Fabrikation einzugehen, muß in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß man bei der Herstellung von Superphosphat erst feinvermahlenes Rohphosphat mit Schwefelsäure in einem mit Rührvorrichtungen versehenen Mischapparat mischt, wonach die noch flüssige Masse in Kammern geleitet wird, die in ganz verschiedener Weise ausgestaltet werden können. Darin erstarrt die Masse zu einem Block, der ausgeschnitten werden kann. Nach dem Mischen kann ein Apparat mit Rühr- oder Knetvorrichtungen eingeschoben sein, in welchem der Erstarrungsprozeß anfängt. Während der Primärmischungsprozeß nur wenige Minuten dauert, nimmt der Aufenthalt in der Kammer häufig wenigstens 1 h in Anspruch, wonach das Ausschneiden und weitere Zerteilung folgen. Das Produkt wird in hohen Haufen gelagert, wo es auf Grund fortgesetzter chemischer Reaktionen wieder zu einem Block zusammenbackt, der sich aber normalerweise ziemlich leicht ausschneiden und feinzerteilen läßt. Die Lagerung kann 14 Tage bis 6 Monate oder länger dauern.

Bis vor etwa 15 Jahren war die Kenntnis der chemischen Verbindungen, die das Superphosphat enthält, sehr mangelhaft. Verhältnismäßig schnell war man sich darüber klar geworden, daß der Hauptreaktionsprozeß in zwei Stufen (Kolb 1874¹⁾) verläuft, indem die Schwefelsäure erst mit dem Rohphosphat unter Bildung freier Phosphorsäure reagiert, die hiernach mit dem restlichen Rohphosphat weiterreagiert, wodurch Monocalciumphosphat²⁾ entsteht. Die entstandenen Reaktionsprodukte wurden aber nicht genau untersucht. Man rechnete damit, daß sich bei der Herstellung des Superphosphats eine Mischung von Monocalciumphosphat, Gips und freier Säure bildete, die die Hauptbestandteile ausmachten. Das Produkt

enthielt weiterhin etwas nicht umgesetztes Rohphosphat und verschiedene mehr oder weniger wohldefinierte Reaktionsprodukte mit Schwefelsäure. Die Arbeiten, die bis um 1930 erschienen, hatten bis auf einzelne Ausnahmen³⁾ keine wesentliche Bedeutung, weder für die Theorie noch für die Praxis der Superphosphat-Fabrikation, da man sich zu wenig auf eine rationelle experimentelle Behandlung der Probleme einließ und sich auf mehr oder weniger lose fundierte Annahmen beschränkte. Z. B. bestand vorwiegend die Auffassung, daß das Calciumsulfat, das während der Herstellung gebildet wird, als Gips auskristallisiert, und daß dieser Kristallisationsprozeß die Ursache für das Erstarren des Superphosphats sei⁴⁾.

Ende der 1920er Jahre waren sich jedoch verschiedene Superphosphat-Chemiker über die Unhaltbarkeit dieser Auffassung im klaren; z. B. erwies die Wasserbilanz, daß für die Kristallisierung von gebildetem Calciumsulfat in Form von Dihydrat normalerweise nicht genügend Wasser zur Verfügung stand. Eine nähere Untersuchung dieser Frage wurde zum ersten Male von Krügel u. Retter 1930⁵⁾ veröffentlicht, aus der die Fehlerhaftigkeit der damals herrschenden Ansicht deutlich hervorging.

Innerhalb des Kreises der Superphosphat-Techniker stand fest, daß die Superphosphat-Chemie gründlich durchgearbeitet werden mußte, und die folgenden Jahre bis Kriegsausbruch ist auch eine bedeutende Arbeit auf diesem Gebiet geleistet worden, die noch bei weitem nicht vollendet ist, aber dazu geführt hat, daß eine Reihe wichtiger Fragen in großen Zügen geklärt werden konnte.

Eine nur einigermaßen erschöpfende Wiedergabe dieser Entwicklung wäre schwierig innerhalb des Rahmens dieser Zeitschrift, teils weil das Thema eine große Menge Einzeluntersuchungen umfaßt, von welchen ziemlich viele rein analytischen Charakter besitzen, da brauchbare Bestimmungsverfahren für die einzelnen Komponenten des Superphosphats erst ausgearbeitet werden mußten, teils weil gewisse Untersuchungen nicht öffentlich zugänglich sind, sondern innerhalb eines ziemlich engen Kreises der Superphosphat-Techniker mitgeteilt worden sind⁶⁾.

Nachstehend werden deshalb nur die Hauptzüge der Superphosphat-Chemie mitgeteilt, so wie sie sich auf Grund neuerer Untersuchungen gestalten.

I. Die Bestandteile des Superphosphats⁷⁾.

Das Superphosphat besteht aus einem System von einer flüssigen Phase und mehreren festen Phasen sowie auch dispersen Phasen (Gele). Ein gewöhnlicher Gleichgewichtszustand im System kann aber innerhalb der Zeit, in welcher Superphosphat normalerweise aufbewahrt wird, nicht erreicht werden.

Die flüssige Phase.

Diese Phase, welche als die „hygroskopische Lösung“ bezeichnet werden kann, befindet sich teils an den Oberflächen, die von den festen Phasen gebildet werden, teils in den Gelen inkorporiert. Sie besteht aus einer wässrigen Lösung von freier Phosphorsäure mit Monocalciumphosphat und Calciumsulfat gesättigt, und enthält außerdem kleine Mengen primärer Phosphate von Eisen (III), Aluminium und Magnesium, ferner Silicofluoride und wenig organische Substanz. Hierzu kommen kleine Mengen „zufällig“ vorkommender Stoffe, die teils von den Rohphosphaten (Jod-, Chlor-, Mangan-, Alkali-Verbindungen usw.), teils von der angewandten unreinen Schwefelsäure (Blei-, Zink-, Kupfer-, Arsen- und Selen-Verbindungen, Stickstoffsäuren usw.)⁸⁾ herrühren können.

*) Eine solche Ausnahme ist Aitas Abhandlung (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. 10, 45 [1913]), die leider unter den Superphosphat-Technikern zu wenig bekannt gewesen ist.

1) Siehe z. B. Schucht: Die Fabrikation des Superphosphats 1926, S. 89. Dieselbe Ansicht wird merkwürdigerweise von Parrish u. Ogilvie (Calcium Superphosphate & Compound Fertilizers 1939, S. 30) behauptet, u. zw. noch 1939, wo ihre Fehlerhaftigkeit schon längst klargelegt worden war.

2) Superphosphate 1930, S. 57.

3) Tagungen der Internationalen Vereinigung der Superphosphatfabrikanten in Hamburg in den Jahren 1934—1939.

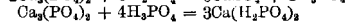
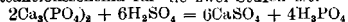
4) Der Ordnung halber sei erwähnt, daß im nachstehenden nur Superphosphat, das fabrikmäßig hergestellt ist, betrachtet wird. Im Laboratorium hergestellte Erzeugnisse können wesentlich verschieden von denen sein, die industriell hergestellt sind.

5) Ind. Engng. Chem. 24, 1004 [1932].

*) Nach einem Vortrag am 2. Oktober 1942 in der Fabrikingenieurgruppe der „Dansk Ingeniørförening“, Kopenhagen, veröffentlicht in Ingeniøren 1942, Nr. 72.

1) C. R. hebdom. Séances Acad. Agric. France 78, 825 [1874].

2) Das vereinfachte Reaktionsschema für die zwei Stufen ist:



Sanjourne u. Krapivine (Bull. Soc. chim. France, Mém. 53, 1573 [1933]) haben übrigens im Jahre 1933 wieder diese Frage experimentell bearbeitet und im großen und ganzen eine Bestätigung der Auffassung Kolbs gefunden, jedoch scheint eine gewisse „Überlappung“ der beiden Reaktionsstufen stattzufinden.

Für die flüssige Phase hat man besonders darauf sehen müssen, Verfahren zur Bestimmung der zwei wichtigen Komponenten: Wasser (d. h. das „hygroskopische Wasser“) und freie Phosphorsäure, auszuarbeiten. Umfassende Arbeiten sind ausgeführt worden, ein passendes Extraktionsmittel zu finden, welches das hygroskopische Wasser und die freie Phosphorsäure vom Superphosphat entfernen kann, ohne seine anderen Bestandteile zu beeinflussen; außerdem mußte das Extraktionsmittel den Gehalt an löslichen Salzen der flüssigen Phase in einer wohldefinierten Form ausfällen, und selbstverständlich durfte die Extraktion keinen Anlaß zu Hydrolyse geben, wodurch zu viel freie Phosphorsäure extrahiert werden würde.

Hier sind besonders zu erwähnen die Verfahren von *Lehrecke*⁹⁾ (Extraktionsmittel: Cyclohexanol) und *Meppen* u. *Scheel*¹⁰⁾ (Extraktionsmittel: Aceton-Äther). Beide Verfahren liefern zufriedenstellende Ergebnisse, das letzte ist aber am bequemsten auszuführen.

Für die Behandlung der möglichen Reaktionen in der flüssigen Phase (insbes. der Hydrolyseprozesse) und zwischen dieser und den festen Phasen ist selbstverständlich von größter Bedeutung, daß man nicht nur den Gehalt des Superphosphats an freier Säure, sondern auch deren Konzentration in der flüssigen Phase¹¹⁾ kennt; dies wird später durch ein Beispiel beleuchtet.

Feste Phasen und Gele.

Hier sind Monocalciumphosphat und Calciumsulfat die Hauptbestandteile; ferner gibt es kleine Mengen Dicalciumphosphat, jedoch kaum direkt als solches, sondern in Form einer Doppelverbindung mit $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mehr oder weniger umgesetzte Reste Rohphosphat (Kieselsäure, Silicate, Calciumfluorid, organischer Stoff, unlösliche Phosphate von Calcium, Magnesium, Eisen und Aluminium u. a. m.), schließlich wasserunlösliche Phosphate von Eisen und Aluminium, die gelöst gewesen, aber wieder ausgefällt worden sind.

Das Calciumsulfat liegt zum größten Teil als Anhydrit vor, was zum ersten Male von *Weigl* (1935)¹²⁾ röntgenspektrographisch erwiesen wurde; spätere Untersuchungen gleicher Art von *Lehrecke*¹³⁾ und von *Hill* u. *Hendricks*¹⁴⁾ haben dies bestätigt. Calciumsulfat-Semihydrat ist in frischem Superphosphat sowohl röntgenspektrographisch¹²⁾ als auch mikroskopisch¹³⁾ nachgewiesen worden, aber nur in kleinen Mengen. Auch Calciumsulfatdihydrat ist röntgenspektrographisch in Superphosphat nachgewiesen worden, besonders nach längerer Lagerung¹⁴⁾, aber auch hier nur in verhältnismäßig geringer Menge. *Scheel* hat in einer nicht veröffentlichten Arbeit¹⁵⁾ chemisch nachgewiesen, daß normales frisches Superphosphat Calciumsulfat im wesentlichen als Anhydrit enthält. In abgelagerter Ware hat *Scheel* kleine Mengen Dihydrat gefunden, die, wie er meint, hauptsächlich durch Hydratisierung des Semihydrats entstanden sind, das während des Herstellungsprozesses gebildet worden ist.

Den Gehalt des Superphosphats an Monocalciumphosphat, der früher nur durch Differenzberechnung bestimmt werden konnte, kann man jetzt einigermaßen sicher direkt¹⁴⁾ mittels des Harnstoff-Verfahrens von *Whittaker*, *Lundstrom* u. *Hill*¹⁶⁾ finden. Die röntgenspektrographische Untersuchung zeigt, daß Monocalciumphosphat sich aller Wahrscheinlichkeit nach in Form eines Gels ausscheidet, aus welchem $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nur langsam auskristallisiert, was — wie später berichtet wird — von wesentlicher Bedeutung für das Verständnis wichtiger physikalischer Eigenschaften des Superphosphats ist. *Alaschewski*¹⁷⁾ ist in einer nicht veröffentlichten polarisationsmikroskopischen Untersuchungsreihe über Superphosphat zum gleichen Ergebnis gekommen. Wie später nachgewiesen wird, gibt es im normalen Superphosphat keine Bedingungen für das Vorhandensein von festem Dicalciumphosphat, da in der Regel genügend freie Phosphorsäure in der flüssigen Phase ist, um es gelöst zu halten. Es ist deshalb von größtem Interesse, daß *Sanfourche* u. *Focet*¹⁷⁾ sowie

auch *Scheel*¹⁸⁾ nachgewiesen haben, daß die kleinen Mengen Dicalciumphosphat, die sich anscheinend in normalem Superphosphat befinden, aller Wahrscheinlichkeit nach in Form von Mischkristallen aus $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vorliegen. Es handelt sich möglicherweise um ein Doppelsalz, da die Existenz eines solchen mit der Zusammensetzung $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ von *Halla*¹⁸⁾ nachgewiesen worden ist. Die im Superphosphat gefundene Doppelverbindung, die in Ammoniumcitrat löslich, in Wasser und Citronensäure aber schwer löslich ist, wird gebildet, wenn $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in einer Lösung von Monocalciumphosphat auskristallisiert, indem dieses zur freien Phosphorsäure und Dicalciumphosphat hydrolysiert, wovon letztgenanntes in der Doppelverbindung niedergeschlagen wird. Da indessen die Auskristallisation von Gips in normal fabrikmäßig hergestelltem Superphosphat sehr träge vor sich geht, spielt die Bildung dieser Doppelverbindung in der Praxis keine entscheidende Rolle.

Die wasserunlöslichen Phosphate von Eisen und Aluminium, die am Anfang des eigentlichen Superphosphat-Herstellungsprozesses von der Säure gelöst worden sind, werden, wenn der Gehalt an freier Säure in der Mischung nach und nach abgenommen hat, durch Hydrolyse wieder ausgefällt. *Sanfourche* u. *Focet*¹⁹⁾ haben gezeigt, daß Ferriphosphat unter solchen Umständen in Form eines Gels (als Calciumsalz einer komplexen Ferri-Phosphorsäure) ausgeschieden werden kann.

II. Prozesse während der Fabrikation und Lagerung.

Wenn feinvermahlener Rohphosphat bei der Superphosphat-Herstellung mit Schwefelsäure gemischt wird, tritt unter erheblicher Wärmeentwicklung eine Reihe chemischer Reaktionen²⁰⁾ ein, bei denen die Schwefelsäure ziemlich schnell verbraucht wird (im Laufe etwa 1 h ist die freie Schwefelsäure ganz verschwunden²¹⁾). Dabei wird Calciumsulfat gebildet und Phosphorsäure frei. Als Gase verschwinden Kohlensäure, Fluorsilicium, Fluorsiliciumwasserstoff, Fluorwasserstoff und Wasserdampf samt kleinen Mengen Jodwasserstoff und Jod (gebildet durch Oxydation des Jodwasserstoffs mit Schwefelsäure oder eher mit den kleinen Mengen Stickstoffsäuren, die sich oft darin befinden). Ferner werden Eisen- und Aluminium-Verbindungen m. w. gelöst. Falls das Rohphosphat organische Substanzen enthalten hat, werden flüchtige, in der Regel übelriechende organische Verbindungen, durch die Zersetzung mit Schwefelsäure gebildet, abgegeben. Hierdurch entstehen auch gewisse organische Zersetzungsprodukte, die in der hygroskopischen Lösung bleiben, welche hiervon gefärbt wird.

Während der Calciumsulfat-Bildung herrschen in der Reaktionsmischung beinahe die ganze Zeit solche Temperatur- und Wasserdampfspannungsverhältnisse, daß Calciumsulfat nur als Anhydrit existieren kann²¹⁾, das auch in großen Mengen ausgeschieden wird. Die Hydratisierungsverhältnisse des Calciumsulfats bei der späteren Entwicklung des Vorganges werden unten näher besprochen.

Der folgende Teil des Prozesses, der in einem gewissen Grade den ersten Teil „überlappt“, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorsäure, immer unter Wärmeentwicklung, mit dem Rückstand des Rohphosphats weiterreagiert, wodurch primäres Calciumphosphat gebildet wird, das in Form eines Gels ausfällt, welches nur langsam Kristalle von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bildet. In diesem Abschnitt erstarrt die Masse, aber die Bildung flüchtiger Reaktionsprodukte setzt sich fort, wodurch die erstarrte Masse eine poröse Struktur bekommt. Anfangs des Prozesses ist, wie erwähnt, ein Teil der Eisen- und Aluminium-Verbindungen, u. zw. in Form von Sulfaten, gelöst worden; aber mit der Bildung des leichtlöslichen Monocalciumphosphats, wodurch größere Mengen Calcium-Ionen frei gemacht werden, wird der

⁹⁾ Diese Ztschr. 49, 620 [1936].

¹⁰⁾ Ebenda 50, 811 [1937].

¹¹⁾ J. Assoc. off. agric. Chemists 17, 487 [1934].

¹²⁾ Chem. Obzor März 1935.

¹³⁾ Tekn. Tidskr. 1935, Afd. Kemi 11 u. 12.

¹⁴⁾ Ind. Engng. Chem. 28, 440 [1936].

¹⁵⁾ Vortrag auf der Internationalen Tagung der Superphosphattechniker in Hamburg, Oktober 1937.

¹⁶⁾ J. Assoc. off. agric. Chemists 18, 122 [1935].

¹⁷⁾ Bull. Soc. chim. France, Mém. 53, 1221 [1933].

¹⁸⁾ Diese Ztschr. 44, 659 [1931].

¹⁹⁾ Bull. Soc. chim. France, Mém. 53, 1517 [1933].

²⁰⁾ Z. B.: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{CaSO}_4 + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{F}$

$\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

²¹⁾ Siehe z. B. die Untersuchungen von *D'Ans* u. *Höfer* (diese Ztschr. 50, 101 [1937]) über das System $\text{CaSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$.

Sulfat-Rest allmählich als Calciumsulfat gefällt, und die gebildeten löslichen Eisen- und Aluminium-Salze treten als primäre Phosphate auf. Eine gewisse Lösung der im Rohphosphat-Rückstand enthaltenen Eisen- und Aluminium-Verbindungen findet wahrscheinlich auch im zweiten Abschnitt des Prozesses statt; aber die fallende Konzentration an freier Phosphorsäure wird eine vorwärtsschreitende Hydrolyse der gelösten Eisen- und Aluminiumphosphate verursachen, und deshalb wird nach und nach eine Wiederausfällung stattfinden, u. zw. in Form mehr basischer, wasserunlöslicher Phosphate, ein Prozeß, der während der Lagerung des Superphosphats fortgesetzt wird. Diese Fällungen können, wie oben erwähnt, Gelform annehmen.

Da während der Superphosphat-Herstellung keine Wärme zugeführt wird, wird die Temperatur der Masse während des Aufenthalts in der Kammer abnehmen. Deshalb bleiben gewisse der hier gebildeten flüchtigen Reaktionsprodukte, z. B. ein Teil des Fluorsiliciumwasserstoffs, in der Masse und lösen sich in der hygroskopischen Lösung auf.

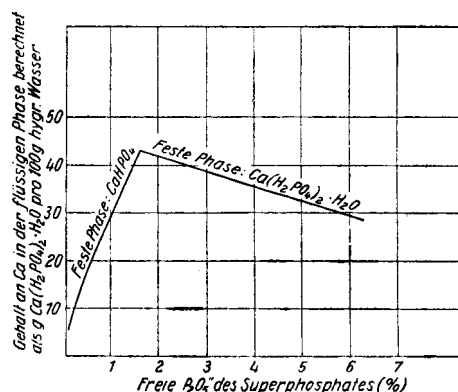
Wenn das Superphosphat aus der Kammer ausgeschnitten wird, hat es in großen Zügen seine äußere Struktur angenommen. Während der folgenden Lagerung geht dann eine Reihe Prozesse vor sich, die sich äußert in Temperatursteigerung in den Haufen, Abgabe von Wasserdampf und sauren flüchtigen Verbindungen, Zusammenbacken der Einzelpartikeln und einer gewissen Änderung der Struktur, wodurch das Produkt eine mehr „trockene“ Beschaffenheit bekommt. Das frische Superphosphat zeigt thixotrope Eigenschaften, die während der Lagerung immer weniger ausgeprägt werden, um zuletzt ganz zu verschwinden.

Wenn das Superphosphat auf Lager gebracht wird, sind i. allg. wenigstens 90% des Phosphorsäure-Gehalts des Rohphosphats in wasserlösliche Verbindungen umgebildet. Bei den Reaktionen auf Lager setzt die freie Phosphorsäure den Lösungsprozeß fort, wodurch der Gehalt an „wasserlöslicher Phosphorsäure“ steigt, während die freie Phosphorsäure abnimmt. Die Lagerungsprozesse sind indessen ziemlich kompliziert, und die Steigerung im Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure, die festgestellt wird, ist als eine „Differenz“ zwischen den Ergebnissen mehrerer Reaktionen zu betrachten. Wenn die freie Phosphorsäure Rohphosphat-Reste löst, wird natürlich hierdurch der Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure steigen, aber gleichzeitig wird die Konzentration an freier Säure kleiner, wodurch sich neue Gleichgewichte in der hygroskopischen Lösung einstellen werden, u. zw. in der Weise, daß eine Hydrolyse der primären Eisen- und Aluminiumphosphate stattfindet, welche eine Fällung von mehr basischen wasserunlöslichen Eisen- und Aluminiumphosphaten bewirkt. (Bei dieser Hydrolyse wird freie Phosphorsäure gebildet, aber in verhältnismäßig kleinen Mengen.) Wenn die Konzentration an freier Phosphorsäure in der flüssigen Phase durch die fortgesetzte Neutralisation auf einen gewissen Grad gesunken ist, wird Dicalciumphosphat anfangen auszufallen. Bei normalem Superphosphat fällt die Konzentration an freier Phosphorsäure jedoch nur selten so viel, daß eine eigentliche Dicalciumphosphat-Fällung eintritt.

Auf Grund von Bassets²²⁾ Messungen von Löslichkeiten der Calciumphosphate in Phosphorsäure-Lösungen werden wir dieses Verhältnis durch ein Beispiel beleuchten. Wir nehmen ein Superphosphat mit einem Gehalt von 10% hygroskopischem Wasser an und betrachten die hygroskopische Lösung als eine Phosphorsäure-Lösung, die mit Monocalciumphosphat gesättigt ist und in Berührung mit Monocalciumphosphat als einziger festen Phase ist. Man vernachlässigt hierdurch die übrigen Bestandteile der gewöhnlichen hygroskopischen Lösung, deren Mengen im Verhältnis zum Gehalt an freier Phosphorsäure und Monocalciumphosphat niedrig sind und deshalb für die hier betrachteten Vorgänge eine untergeordnete Bedeutung haben dürften. Indem wir mit Monocalciumphosphat als einziger festen Ausgangsphase rechnen, und somit die Anwesenheit von Anhydrit nicht berücksichtigen, haben wir von der in Wirklichkeit auftretenden Möglichkeit einer Bildung von der in schwacher Säure schwer löslichen Doppelverbindung zwischen $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ abgesehen. Falls diese

in größeren Mengen entstände, würde das Hydrolyseverhältnis des Monocalciumphosphats vollkommen verändert, aber auf Grund der Reaktionsträgheit für die Auskristallisation von Gips in normal fabrikmäßig hergestelltem Superphosphat wird sich, wie früher erwähnt, die Doppelverbindung nicht in größerem Umfang bilden, als daß wir hiervon bei der folgenden orientierenden Untersuchung absehen können.

Bassets Daten sind in solche Einheiten umgerechnet, daß ein direkter Vergleich mit den in der Superphosphat-Technik angewandten Einheiten möglich ist. Im folgenden Diagramm ist die



Monocalciumphosphat-Gehalt der flüssigen Phase eines Superphosphates (mit 10% hygroskopischem Wasser) in Abhängigkeit vom Gehalt an „freier P_2O_5 “ (25°).

Abhängigkeit bei 25° zwischen dem prozentischen Gehalt an „freier P_2O_5 “ des obengenannten Superphosphats und dem Gehalt der flüssigen Phase an Calcium eingezeichnet. Dieses ist als Gramm $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pro 100 g hygroskopisches Wasser berechnet, indem Calcium in der flüssigen Phase ausschließlich als diese Verbindung gebunden gedacht wird. Die Größen „hygroskopisches Wasser“ und „freie P_2O_5 “ im Superphosphat sind übrigens so zu verstehen, wie sie nach einem zuverlässigen Extraktionsverfahren bestimmt werden, z. B. nach der Methode von Meppen u. Scheel (siehe S. 176).

Man sieht, daß allmählich mit der Abnahme des Gehalts an freier P_2O_5 mehr Monocalciumphosphat in der hygroskopischen Lösung gelöst wird, und bis die freie P_2O_5 im Superphosphat auf 1,6% gesunken ist, ist es Monocalciumphosphat, das beständig als feste Phase ist, während Dicalciumphosphat nicht in fester Form existieren kann. Ist der Gehalt von 1,6% freier P_2O_5 erreicht, wird eine fortgesetzte Beseitigung freier Phosphorsäure bewirken, daß Monocalciumphosphat in der Lösung hydrolysiert wird, wodurch Dicalciumphosphat gefällt, und gleichzeitig freie Phosphorsäure gebildet wird. Ferner wird mehr festes Monocalciumphosphat in die hygroskopische Lösung übergehen, und falls man die Beseitigung von freier Phosphorsäure fortsetzt, wird nach und nach eine Lösung und Hydrolyse von all dem festen Monocalciumphosphat stattfinden. Solange indessen etwas von diesem als feste Phase übrig ist, wird sowohl der Gehalt an freier P_2O_5 im Superphosphat als auch der Gehalt der hygroskopischen Lösung an Calcium (Monocalciumphosphat) unverändert bleiben (d. h. daß der Knickpunkt der Kurve „festgehalten“ wird). Erst wenn es festes Monocalciumphosphat nicht mehr gibt, wird eine fortgesetzte Beseitigung freier Phosphorsäure einen Fall im Prozentgehalt an freier P_2O_5 im Superphosphat und im Gehalt der hygroskopischen Lösung an Monocalciumphosphat mit sich führen. Die Fällung von Dicalciumphosphat wird nun bei weiterer Erniedrigung der freien P_2O_5 fort dauern, bis die Kurve einen neuen Knickpunkt bekommt (auf dem Diagramm nicht angegeben), wo ein noch mehr basisches Calciumphosphat die stabile feste Phase wird. Dies ist jedoch in dem vorliegenden Zusammenhang ohne Interesse.

Bei diesem Superphosphat wird ein Gehalt von 1,6% freier Säure der niedrigste sein, der ohne Bildung von Dicalciumphosphat erreicht werden kann. Nur ausnahmsweise wird aber der Gehalt an freier Phosphorsäure in einem normal zusammengesetzten Superphosphat mit 10% hygroskopischem Wasser so niedrig.

Enthielt das Superphosphat 15% hygroskopisches Wasser anstatt 10%, wäre der Knickpunkt bei 2,4% freier P_2O_5 anstatt bei 1,6% gewesen, und bei einem Gehalt von 5% hygroskopischem Wasser wäre er auf 0,8% freier P_2O_5 gesunken. Die Zahlen im Beispiel dürfen wegen der vereinfachten Annahmen nur für annähernd gehalten werden. In diesem Zusammenhang sei auch daran erinnert, daß es sich um ein heterogenes System handelt, das eine beträchtliche Reaktionsträgheit aufweist.

Während also eine Bildung von Dicalciumphosphat durch die hier besprochene „normale“ Hydrolyse des

²²⁾ Z. anorg. allg. Chem., 50, 1 [1908].

Monocalciumphosphats gewöhnlich nicht stattfindet und somit keinen Rückgang verursachen kann, wird ein Rückgang infolge Bildung der Doppelverbindung zwischen $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stattfinden können, welches, wie erwähnt, geschieht, wenn $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auskristallisiert. Die Verhältnisse hinsichtlich der Fällungen aus der flüssigen Phase werden noch komplizierter dadurch, daß die sehr viskose hygroskopische Lösung anscheinend eine ausgeprägte Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen hat.

Die Vorgänge, die bei der Lagerung von Superphosphat zur Erhöhung des Gehalts an „wasserlöslicher Phosphorsäure“ führen, werden normalerweise die Vorgänge überwiegen, die zu einer Verminderung führen, so daß man insgesamt eine „Steigerung“ während der Lagerung feststellt.

Früher geschah es oftmals, daß auf Lager nach einiger Zeit ein Rückgang der wasserlöslichen Phosphorsäure im Superphosphat stattfand, aber dieses Problem, das für die alten Superphosphat-Techniker eine wesentliche Rolle spielte, hat heutzutage, jedenfalls in Europa, nicht so große Bedeutung, wahrscheinlich weil die Herstellungs- und Rezepttechnik wesentlich verbessert worden ist, so daß Herstellungsfehler nicht so oft vorkommen, und weil man durch die steigende Anwendung der afrikanischen Phosphate mit kleineren Eisen- und Aluminium-Gehalten in den Mischungen arbeitet. Seit vielen Jahren hat man damit gerechnet, daß eine Fällung wasserunlöslicher Eisen- und Aluminiumphosphate die eigentliche Ursache des Rückgangprozesses war, und diese Annahme ist auch zweifellos im großen und ganzen richtig. Wenn man aber betrachtet, auf welche Weise die Eisen- und Aluminium-Verbindungen einen Rückgang hervorrufen können, muß man sich die folgenden Verhältnisse klar machen: 1. Falls sich das Hydrolysegleichgewicht für die Eisen- und Aluminiumphosphate wirklich einstellt, wird (vorausgesetzt, daß ein gewisser Minimalgehalt an „aufgeschlossenen“ Eisen- und Aluminium-Verbindungen vorliegt) die Menge an wasserlöslichem Eisen- und Aluminiumphosphat ganz unabhängig vom totalen Gehalt an Eisen- und Aluminium-Verbindungen sein und nur abhängig von der Konzentration der freien Phosphorsäure, falls diese unter eine gewisse Grenze gesunken ist. 2. Die Menge wasserlöslicher Phosphorsäure, die während der Lagerung durch Aufschließen von Rohphosphat-Resten (unter Verbrauch der freien Phosphorsäure) gebildet wird, überwiegt bei weitem die Menge Phosphorsäure, die bei der Änderung der Hydrolysegleichgewichte in Form wasserunlöslicher Eisen- und Aluminiumphosphate fällt²³⁾.

Falls deshalb die Fällung von Eisen- und Aluminiumphosphat nur in dem Umfang geschah, der der Verschiebung des Hydrolysegleichgewichts in der hygroskopischen Lösung (durch die vorwärtsschreitende Verminderung der Konzentration an freier Phosphorsäure bestimmt) entsprach, würde dies nicht in einem Rückgang bestehen können. Man muß deshalb eher den eigentlichen Rückgangprozeß auf die Trägheit in den Gleichgewichtseinstellungen zurückführen, d. h. Übersättigung der hygroskopischen Lösung mit Eisen- und Aluminiumphosphaten während der ersten Reaktionsprozesse der Herstellung und Ausfällung dieser Phosphate zu einem viel späteren Zeitpunkt, wo es auf Grund der stattgefundenen Reaktionen nicht mehr die notwendigen Bedingungen für eine Erhaltung der übersättigten Lösung gibt. Je mehr „aufschließbares“ Eisen und Aluminium es im Rohphosphat gibt, desto mehr wird von diesen Verbindungen während des ersten Reaktionsstadiums der Herstellung gelöst werden, und desto größer wird die Wirkung, falls die Ausfällung, die normalerweise allmählich mit dem Zurückgehen der Säurekonzentration stattfinden sollte, „auf einmal“ in einem späteren Zeitpunkt der Lagerung stattfindet.

Der Vollständigkeit halber muß erwähnt werden, daß ein Superphosphat, das sehr lange Zeit gelagert ist, Rückgang aufweisen kann, u. zw., wenn die Lösungsprozesse so langsam geworden sind, daß der Rückgang des Gehaltes an wasserlöslicher Phosphorsäure, der von der Bildung der Doppelverbindung zwischen $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ herrührt, Oberhand bekommt. Dies kommt aber in der Praxis äußerst selten vor.

Wie erwähnt, hat das Problem des Zurückgehens nicht mehr so große Bedeutung wie früher, und es ist deshalb nicht zu erwarten, daß es von den Superphosphat-Chemikern unserer Zeit einer eingehenden experimentellen Behandlung unterworfen wird.

Eine wichtige Frage hinsichtlich der Vorgänge während der Herstellung und Lagerung des Superphosphats bilden die Hydratisierungsverhältnisse des Calciumsulfats. Wir haben erwähnt, daß es während des ersten Teils der Vorgänge nur die Möglichkeit für die Bildung

von Anhydrit gibt, aber nach und nach, wenn die Temperatur und Säurekonzentration fallen, wird das Existenzgebiet des Semihydrats passiert, und man wird zuletzt (jedenfalls bei der Lagerung) in das Gebiet des Dihydrats kommen. Der gebildete Anhydrit hat indessen unter den vorliegenden Umständen eine äußerst geringe Neigung zum Hydratisieren. Scheel¹⁵⁾ hat nachgewiesen, daß bei Isolierung des Anhydrits von den übrigen Superphosphat-Bestandteilen die Hydratation verhältnismäßig schnell geht. Man muß vermuten, daß sowohl die große Viskosität der hygroskopischen Lösung als auch die sehr verminderte Löslichkeit des Anhydrits in dieser Lösung (die ja mit dem leichtlöslichen Monocalciumphosphat gesättigt ist) die Gleichgewichtseinstellung verzögern werden.

Die kleinen Mengen Semihydrat, die man im Superphosphat finden kann, sind nach Scheel beim Passieren durch das Existenzgebiet dieses Hydrats primär gebildet, welches auf Grund der Reaktionsträgheit des einmal gebildeten Anhydrits das Wahrscheinlichste ist. Es muß denn auch vermutet werden, daß die in normal gelagertem Superphosphat auftretende geringe Dihydrat-Menge im wesentlichen bei Hydratisierung von dem primär entstandenen Semihydrat und nicht vom Anhydrit gebildet worden ist. Nach längerer Lagerung wird auch die Bildung des Anhydrits zu Dihydrat merkbar werden. Es wäre zweifellos in gewissen Beziehungen ein Vorteil, wenn das Hydratisierungsgleichgewicht des Anhydrits sich schnell einstellte, da hierdurch Wasser gebunden wird, so daß das Superphosphat eine mehr trockene Beschaffenheit bekommt, und gleichzeitig würde die Phosphorsäure-Konzentration steigen. Diese könnte eine bessere Lösung des restlichen Rohphosphats herbeiführen, aber gleichzeitig würde die Tendenz zur Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft steigen; dazu kommt, daß bei der Auskristallisation von Dihydrat die Bildung der erwähnten wasser- und citronensäure-unlöslichen Doppelverbindung mit CaHPO_4 hervorgerufen wird, wodurch eine Hydrolyse von Monocalciumphosphat stattfindet und ein Verlust von „wasserlöslicher Phosphorsäure“ eintritt.

III. Die Bedeutung der Prozesse für die Erklärung gewisser physikalischer Eigenschaften des Superphosphats.

Weigl¹²⁾ hat als erster darauf aufmerksam gemacht, daß die Ausscheidung von Monocalciumphosphat in Gelform eine zwanglose Erklärung nicht nur des Erstarrungsprozesses, sondern auch der thixotropen Eigenschaften des Superphosphats gibt. Das gebildete Gel ist mit Anhydrit-Kristallen von Pigmentfeinheit durchwachsen, was, wie man aus anderen Gebieten der technischen Chemie, wo entsprechende Systeme entstehen, weiß, einer „Abbindung“ der Masse gleichkommen kann.

Die thixotropen Eigenschaften sind besonders im frischen Superphosphat sehr charakteristisch, und Sanfourche u. Focet¹⁰⁾ haben gemeint, daß die Bildung eines Calciumferriphosphat-Gels die Ursache dazu ist. Wenn auch die Bildung eines solchen Gels eine mitwirkende Ursache sein mag, ist diese Erklärung nicht genügend, da Superphosphat aus sehr eisen-armen Phosphaten ausgeprägte Thixotropie zeigen kann. Da Monocalciumphosphat eine der Hauptkomponenten des Superphosphats ist, muß man eher dem in Gelform auftretenden Monocalciumphosphat den wesentlichen Anteil an den thixotropen Eigenschaften des Superphosphats zuschreiben. Diese werden immer weniger ausgeprägt, je älter das Superphosphat wird, was damit übereinstimmt, daß das Gel nach und nach in Kristalle von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ umgebildet wird.

Die neuere Entwicklung der Superphosphat-Chemie hat, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, unser Verständnis der Vorgänge bei der Herstellung und Lagerung des Superphosphats vertieft, was von den Superphosphat-Technikern schon in mehreren Fällen zu Verbesserungen sowohl der Herstellungstechnik als auch der Produktionsqualität ausgenutzt worden ist.

Eingeg. 8. Dezember 1942. [A. 3].

²³⁾ Diese Verhältnisse hat der Vf. im Jahre 1926 durch eine nicht veröffentlichte Versuchsreihe näher untersucht.