

Untersuchung über den sauren Phosphataufschluß insbesondere mit Salpetersäure

Von der
Eidgenössischen techn. Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

No. 745 Promotionsarbeit

vorgelegt von
ANTON LIKIERNIK, dipl. Ingenieur-Chemiker
aus Sosnowiec (Polen)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Winterstein

Leer - Vide - Empty

Meinen Eltern und meiner Frau !

Leer - Vide - Empty

Herrn Prof. Dr. A. Guyer
für die Anregung zur vorliegenden Arbeit
und deren allseitige und wohlwollende För-
derung, soll hiemit der allerverbindlichste
Dank ausgesprochen werden.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	1
II. Uebersicht über die Aufschlußverfahren und die Theorie des Aufschlusses	10
A. Die Eigenschaften der Calciumphosphate und das System $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$	10
B. Einzelne Aufschlußverfahren und die Theorie des Aufschlusses	16
Schwefelsaurer Aufschluß	16
Präzipitatdarstellung	20
Ammonsuperphosphat	21
Sulfataufschluß	21
SO_2 -Aufschluß	23
Phosphorsäureaufschluß	24
Salzsaurer Aufschluß	25
Salpetersaurer Aufschluß	26
Carbonataufschluß	35
III. Analytischer Teil	38
A. Bestimmung der wasserlöslichen, zitratlöslichen und unlöslichen Phosphorsäure in einer Probe	38
B. Kolorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure	40
IV. Untersuchung über die Einwirkung einiger Säuren auf Rohphosphate	44
A. Einwirkung der Salpetersäure	44
a) der Umsatz	49
b) die Azidität	52
c) die Stickstoffverluste	52
d) Verhalten beim Trocknen	54
e) Ausbeuteberechnung	56
f) Versuche mit minderwertigem Phosphat	61
B. Einwirkung der Salzsäure	61
C. Einwirkung der Schwefelsäure	64

VIII

	Seite
V. Darstellung der Nitrophosphate und anderer Düngemittel . . .	68
A. Nitrophosphate	68
B. Chloridhaltige Dünger	74
C. Nachprüfung einiger Patente	74
Zusammenfassung	76
Literaturnachweis	78
Patentzusammenstellung	82

I. Einleitung.

Schon in den ältesten Geschichtsquellen findet man Angaben über Düngung. Im Laufe der Jahrhunderte hat aber die Anwendung der Düngemittel nur geringe Fortschritte gemacht, man beschränkte sich auf wenige Düngemittel: Stallmist, Mergel, Asche, Kalk, Teichschlamm, die dem Landwirt leicht zugänglich waren. Die Düngerverwendung beruhte aber rein auf der Ueberlieferung der gewonnenen Erfahrungen von Generation zu Generation. Erst die Entwicklung der Naturwissenschaften ermöglichte eine wissenschaftliche Behandlung der im landwirtschaftlichen Gewerbe sich abspielenden Vorgänge. Aus einer allgemeinen landwirtschaftlichen Wissenschaft entwickelten sich die verschiedensten Zweige, von denen die Düngungslehre in starkem Maße von der theoretischen und technischen Chemie gefördert wurde.

Von besonderer Bedeutung für den Verlauf der Düngung ist die Beschaffenheit des Bodens, so daß die Düngungslehre stets mit einem anderen Zweig der Agrikulturwissenschaft, der Bodenkunde mitarbeiten muß, einer Wissenschaft, die eigentlich in den letzten Jahrzehnten durch die Anwendung physikalisch-chemischer Methoden und Betrachtungsweisen eine große Entwicklung genommen hat. Sehr wichtig war dabei die Anwendung der Kolloidchemie, die die Bodenkunde im hohen Maße befruchtete¹⁾.

Die ersten Forscher, die auf die Bedeutung der Düngung auf die Erträge der landwirtschaftlichen Produktion die Aufmerksamkeit lenkten, waren Markgraf, Lavoisier, Helmont, Davy von den Chemikern und Saussure und Thaer als erste wissenschaftliche landwirtschaftliche Forscher. Aber als der eigentliche Begründer der modernen Düngelehre ist Justus von Liebig zu betrachten. Im Jahre 1840 erschien sein grundlegendes Buch²⁾, in welchem er die Herstellung künstlicher Düngemittel anregte. Auf seinen Untersuchungen beruht die Durchführung des schwefelsauren Aufschlusses der Knochenasche, woran sich dann die große Ent-

wicklung der Superphosphatindustrie anschloß³⁾). Dann kam die Aufschließung der deutschen Kalilager durch A. Frank, Precht und andere, die Entwicklung der chilenischen Salpeterindustrie und schließlich in neuerer Zeit die moderne Stickstoffindustrie, die besonders mit den Namen von Birkeland, Eyde, A. Frank, Caro, Haber, Bosch, Mittasch, Claude, Fauser, Moscicki, Pauling, H. H. Franck, Krause und anderer verbunden ist.

Um die Jahrhundertwende machte der englische Physiker und Chemiker W. Crookes⁴⁾ darauf aufmerksam, daß in Kürze die Menschheit an Stickstoffmangel leiden würde und wies auf den Luftstickstoff als die Quelle für die zukünftige Stickstoffversorgung hin. Schon im Jahre 1786 beschäftigte sich Cavendish⁵⁾, allerdings erfolglos, mit diesem Problem.

Bis vor kurzem kamen für die sogenannten künstlichen Düngemittel folgende Quellen in Betracht:

a) für kalihaltige Dünger: natürliche Kalisalze von Straßfurt, Elsaß und Polen;

b) für stickstoffhaltige Düngemittel: Guano, Chilisalpeter und Kokerei-, bezw. Gaswerksammoniak;

c) für phosphorhaltige Dünger: Knochenmehl, mineralische Phosphate (Apatite, Phosphorite, Koprolite u. s. w., die besonders in Nordafrika, Florida und den Südseeinseln abgebaut werden, aber auch in geringeren Mengen in Europa und Asien vorkommen), Guano und Thomasschlacke.

Die Begründung und schnelle Entwicklung der synthetischen Stickstoffindustrie ermöglichte es, die Stickstoffprodukte in verschiedenen Formen als Ammonsalze, Cyanamide, Harnstoff, Nitrate u. s. f. der Landwirtschaft zugänglich zu machen.

Die Erfolge der Stickstoffindustrie, aber auch nationale, autarkische Bestrebungen verschiedener Länder ermunterten zu ähnlichen Versuchen auch in anderen Zweigen der Düngemittelindustrie und zur Suche nach anderen Quellen der für die Pflanzenernährung wichtigen Elemente. In diesem Sinne bemühen sich Italien und die Vereinigten Staaten um die Verwertung ihrer reichen Lager an jungvulkanischen Gesteinen (Leucite u. s. w.)^{6) 7)}. Auch in Deutschland und Norwegen hat man Bestrebungen gemacht, die einheimischen Kaliquellen (Feldspat)⁸⁾ zu verwerten

und die Ausbeutung der Kalisalze des Toten Meeres⁹⁾ wurde in Angriff genommen.

Die weitere Entwicklung der Düngemittelindustrie hatte das Bestreben, zu wertvolleren, reineren Düngemitteln zu gelangen. Alle bisherigen Düngemittel enthielten doch unwirksame Ballaststoffe, die Superphosphate: Gips, Chilisalpeter: Natrium, Kalisalze: Chlor, bezw. SO_4 . Aber auch die von der Stickstoffindustrie gelieferten synthetischen Produkte, wie Ammonsulfat, Kalkstickstoff u. s. w. enthalten solche unwirksame Stoffe. Es war naheliegend, daß man zur Herstellung wertvollerer Erzeugnisse schreiten müßte, die in konzentrierter Form zwei oder sogar alle drei Pflanzennährstoffe vereinigten. Die Stickstoffkomponente bereitete schon keine Schwierigkeiten mehr, aus den natürlichen Kalisalzen lassen sich auf mehr oder weniger einfache Weise die erforderlichen Verbindungen darstellen und auch die Phosphorverbindungen wurden leicht zugänglich gemacht. Als Ausgangsmaterial dient hier die Phosphorsäure, die entweder aus den mineralischen Phosphaten durch Einwirkung von Säuren (in erster Linie der Schwefelsäure) erhalten wird, oder aber auf dem Umwege über den elementaren Phosphor. Der Phosphor wird durch Reduktion der Phosphate gewonnen¹⁰⁾ und dann entweder direkt oxydiert oder mit Wasserdampf behandelt (in Anwesenheit von Katalysatoren¹¹⁾), wobei die folgende Reaktion sich abspielt:



Diese Methode erfordert sehr große Investitionen, auch die Betriebskosten sind hoch. Wenn es gelingen würde, den Wasserstoff auf einfache Weise von mitgerissenen Phosphordämpfen und Phosphorpentoxyd zu befreien, um ihn auf diese Weise in der Ammoniaksynthese zu verwerten, könnte dieses Verfahren vielleicht eine allgemeinere industrielle Verwendung finden. Man kann auch den Phosphor mit CO_2 oxydieren¹²⁾.

Die Phosphordarstellung durch Reduktion und thermische Zersetzung der Phosphate (durchgeführt in einem Elektroofen, Drehofen oder in einem Hochofen oder dergl.) ist mit großem Energieaufwand verbunden und die Beseitigung, bezw. Verwendung dabei gebildeter Schlacken verursacht noch große Schwierigkeiten. Von der Lösung dieser technischen Frage hängt die Zukunft dieser Verfahren ab.

Andere Wege zur Gewinnung der Phosphorsäure führen über Phosphornitride¹³⁾ und Phosphormetallverbindungen¹⁴⁾.

Aus den verschiedenen Kali-, Stickstoff- und Phosphorverbindungen kann man nun gemischte Düngemittel erzeugen. Den ersten Versuch, die sogenannten Volldünger in technischem Maßstabe darzustellen, unternahm die I. G. Farbenindustrie A. G. vor ungefähr 7 Jahren, indem sie das „Nitrophoska“ auf den Markt brachte¹⁵⁾. Als Vorläufer des Nitrophoska kann man Leunalsalpeter, den Kaliammonsalpeter und das Leunaphos betrachten. Es sind Mischdünger, die nur zwei von den drei Volldüngerkomponenten enthalten. Die verschiedenen Nitrophoskaarten enthalten schon alle wirksamen Bestandteile und bilden so den eigentlichen Volldüngertypus. Charakteristisch für Nitrophoska ist die Herstellungsweise, die auf chemischer Umsetzung und nicht auf mechanischer Mischung beruht. Dadurch erzielt man eine gleichmäßige Verteilung der einzelnen Bestandteile. Das Prinzip der Darstellung beruht auf der Zugabe von hochprozentigem Kaliumchlorid (oder -Sulfat) und Diammonphosphat zu geschmolzenem Ammonnitrat. Das Nitrophoska wird in wechselnder Zusammensetzung in mehreren Typen, die den entsprechenden Dünge Zwecken angepaßt sind, geliefert.

Von anderen Mischdüngern haben verschiedene Harnstoffkombinationen, aber auch „Phosphazote“, „Potazote“ u. s. w. eine gewisse, meistens lokale Bedeutung erlangt. Auch die Darstellung anderer hochwertiger Mischdünger wurde vorgeschlagen, so z. B. das Verschmelzen von P_2O_5 mit Harnstoff¹⁶⁾.

Die Hoffnungen, die man auf die Einführung der Misch- bzw. Volldünger setzte, haben sich nicht restlos erfüllt. Wohl sind diese vom chemischen Standpunkt aus die idealen Düngemittel, aber ihre Verwendung bereitet Schwierigkeiten. Nicht nur ein gewisser Konservatismus der Landwirte, auch andere Erwägungen sprechen gegen eine schnelle Einführung dieser Pflanzennährstoffe. Der große Vorteil der kleineren Transportkosten pro Wirkungseinheit wird durch die Schwierigkeiten der guten Verteilung im Boden vermindert. Auch die Standardisierung bereitet Schwierigkeiten. Jeder Boden und jede Pflanzenart, jedes Klima verlangt eine andere Zusammensetzung.

Wie ungleich die Verhältnisse der drei Düngerkomponenten sind, zeigen die Zahlen für den Düngemittelverbrauch im Jahre 1928 (R. Beer¹⁷) pro h, er betrug:

	kg P ₂ O ₅	N	K ₂ O
in Belgien	33,7	34,2	23,8
„ Holland	30,9	51,5	43,7
„ Deutschland	26,6	20,9	36,2
„ Frankreich	20,2	7,0	8,9

Wenn man die Statistiken vergleicht⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾, so sieht man, daß (abgesehen von den nicht maßgebenden Kriegsjahren) Stickstoff- und Kaliverbrauch viel stärker gestiegen sind als der Phosphorsäureverbrauch. Die Gründe hierfür sind in erster Linie technischer Natur: die große Entwicklung der Stickstoffproduktion, bedeutende technische und organisatorische Verbesserungen in der Kali-Industrie und weiter auch die entsprechend gesteigerte Propagandatätigkeit dieser Industriezweige. Zu Ungunsten des Phosphorsäureverbrauches spricht, abgesehen von kaufmännischen Momenten, eine gewisse Starrheit der erzeugten Produkte.

Die Kalium- und Stickstoffverbindungen sind leicht in Form einfacher Salze zugänglich, und gewisse Schwierigkeiten, wie Hygroskopizität, komplizierte Herstellungsweise u. s. f., die noch vorhanden sind, werden sicher in Kürze behoben. Die Phosphorverbindungen kommen aber in der Natur in erster Linie in Form des unlöslichen Tricalciumphosphates vor, welches, um als wirksamer Dünger verwendet werden zu können, aufgeschlossen werden muß. In der letzten Zeit wurden zwar Stimmen laut, die behaupten, daß ein Aufschluß der natürlichen Phosphate überhaupt nicht notwendig ist, da bei genügend feiner Verteilung auch das tertiäre Calciumphosphat durch den Boden selber aufgeschlossen wird. Diese Frage ist nicht völlig geklärt. Wenn man bedenkt, wie schwer sich die Rohphosphate auch in starken Säuren sogar in der Wärme lösen, ersieht man, daß der Aufschluß, wenn nicht unbedingt notwendig, so doch sehr vorteilhaft ist. Auf jeden Fall wird die Phosphorsäure in aufgeschlossener Form leichter, rascher und damit vollständiger von den Pflanzen aufgenommen.

Die Düngewirkung der Rohphosphate ist sehr ungleich, sie hängt von der Natur des Produktes, vom Boden und

der Pflanzenart ab. Nach H. Kappen²⁰⁾ wird die Bodenreaktion durch die weicherdigen Phosphate nur wenig und durch die harterdigen überhaupt nicht beeinflusst. Das trifft für die Mineralböden zu. Anders liegen die Verhältnisse bei den sauren Hochmoorböden, in denen die Rohphosphate durch die Humussäuren zerlegt werden. In den sauren Humusböden wird die Phosphorsäure der Rohphosphate sehr gut von den Pflanzen verwertet, aber die Dauer der Wirkung ist begrenzt, da gleichzeitig mit dem Aufschluß eine Neutralisation der Humussäuren erfolgt. Nach U. Pratolongo²¹⁾ hängt die Wirkung der Rohphosphate von folgenden Bedingungen ab: a) Art des Phosphates, b) Feinheit des Phosphates, c) Art des Bodens und d) Pflanzenart. Die Wirkung ist gut nur bei sauren Böden, die reich an organischen Substanzen sind. Eine von diesen Eigenschaften ist nicht ausreichend. Nach den Versuchen von Pratolongo haben äußerst fein gemahlene tunesische Phosphate in einem Boden von $p_H = 5,6 - 6,2$ und mit 6—8% organischen Substanzen immer eine viel geringere Wirkung als entsprechende Mengen von Superphosphat und Thomasschlacke. In einem sauren und feuchten Boden von $p_H = 6,2$ waren die P_2O_5 -Mengen bei den Rohphosphaten doppelt und dreifach so groß, wie bei der Anwendung von Superphosphat und hatten doch kaum eine bemerkbare Wirkung. Bei einem Boden von $p_H = 5$ war die Wirkung um 50% größer als beim Kontrollversuch ohne Phosphordüngung. Bei einem neutralen Boden von $p_H = 7,5$ waren die Erträge bei Rohphosphatdüngung so groß wie bei dem Kontrollversuch, während Superphosphat eine doppelte Wirkung ergab. Einen Einfluß auf die Phosphorsäureaufnahme hat auch die mikrobiologische Aktivität des Terrains (Stoklassa²²⁾, Percotti²³⁾) und der Vorgang der Oxydation-Reduktion der Eisensalze, die in den Rohphosphaten enthalten sind. Auch andere Autoren²⁴⁾ stellten unter gewissen Bedingungen eine Wirksamkeit der Rohphosphate fest. Diese Erkenntnis veranlaßte einige Unternehmungen zum Vertrieb von Rohphosphaten als Düngemittel. Die einen empfehlen nur fein (Claude²⁵⁾) oder in einer Kolloidmühle gemahlene Rohphosphate (Plausen, Soc. de Tebbaka²⁶⁾), andere wieder geben verschiedene Zusätze, um den Aufschluß im Boden zu erleichtern und die Wirkung zu verlängern, z. B. Humus, Sulfitablauge, rezente Kohlen u. s. w.²⁷⁾.

M. v. Wrangell²⁸⁾ teilt die Pflanzen in zwei Gruppen in bezug auf die Phosphoraufnahme ein. Die erste (Phosphorsäureaufschließer) kann ihren Körper mit Hilfe von Rohphosphaten aufbauen und ergibt mit denselben die gleichen oder annähernd die gleichen Ernteerträge wie mit löslichen Phosphaten. Die zweite Gruppe (Phosphorsäurezehrer) verlangt zur Erzielung maximaler Erträge lösliche Phosphate. Dieselbe Autorin macht darauf aufmerksam, daß der Aufschluß schwerlöslicher Phosphate durch physiologisch saure Nebendüngung unterstützt werden kann.

Die Wirkung der Rohphosphate wird gesteigert, wenn sie gemeinsam mit Gründüngung, Stallmist oder derartigen Substanzen angewandt werden, welche bei ihrer Verwesung Kohlensäure erzeugen²⁹⁾. Auch durch innige Berührung mit sauren oder physiologisch sauren Salzen kann die Löslichkeit der Rohphosphate erhöht werden. Jedoch ist z. B. das Vermischen mit Ammonsulfat, wegen der dabei entstehenden Ammoniakverlusten, nicht angängig und eine Vermischung innerhalb der Erde wird nur in beschränktem Maße stattfinden. Die Vermischung der Rohphosphate mit Kalisalzen kann zur besseren Löslichkeit der Rohphosphate beitragen³⁰⁾.

Ein Vermischen der Rohphosphate mit Superphosphat ist unzweckmäßig, da durch die Kalkaufnahme die Wasserlöslichkeit zurückgehen würde. Für die landwirtschaftlichen Bedürfnisse sind derartige Rohphosphatdünger für gewöhnliche Mineralböden wohl nicht geeignet. Nach P. Ehrenberg³¹⁾ haben sich die Kolloidphosphate nicht durchsetzen können. Seit kurzem ist das Problem der Steigerung der P_2O_5 -Wirkung durch kolloidale Kieselsäure aufgetaucht (O. Lemmermann³²⁾).

Alle bisherigen Untersuchungen, von denen einige oben erwähnt sind, zeigen, daß höchstwahrscheinlich der Aufschluß der Rohphosphate, sollen diese eine rasche und gute Wirkung hervorbringen, nicht zu umgehen ist. Das älteste und meist verwandte Aufschlußverfahren arbeitet mit Schwefelsäure. Diese ist die bis vor kurzem am leichtesten zugängliche und billigste Säure, die noch den weiteren Vorteil besitzt, mit dem Calcium des Phosphates ein unlösliches Salz zu bilden, was bei der Herstellung der Phosphorsäure sehr angenehm ist, da man so die Trennung der Reaktionsprodukte leicht durchführen kann. Auch bei dem un-

vollständigen Aufschluß, also bei der Superphosphatfabrikation, hat der Gips gewisse angenehme Eigenschaften, da er das Gerüst des Superphosphates bildet. Die große Gipsmenge verteuert aber den Transport und der Sulfatrestballast ist auch aus anderen Gründen nicht erwünscht. In der letzten Zeit werden immer mehr Stimmen laut, besonders von praktischen Landwirten, die die Bodenversäuerung durch Superphosphatdüngung hervorheben. Um die Nachteile des Superphosphates zu beseitigen stellte man verschiedene Superphosphatmischungen her, man behandelte es mit Ammoniak, laugte es aus, um das Monocalciumphosphat vom Gips zu trennen u. s. w. Auch wurde das Superphosphat mit Phosphorsäure behandelt und auf diese Weise das sogenannte Doppelsuperphosphat gewonnen. Als man erkannte, daß die zitratlösliche Phosphorsäure praktisch dieselbe Wirkung gibt, wie die wasserlösliche, hat man auch dem Dicalciumphosphat, dem sogenannten Präzipitat, Aufmerksamkeit geschenkt. Alle diese Produkte befriedigen aber auch nur teilweise. Mit einer Weltproduktion von fast 15 Millionen Tonnen im Jahr steht das Superphosphat immer noch an der Spitze aller chemischen Produkte³³⁾. Die Superphosphatindustrie ist der größte Schwefelsäurekonsument, es entfällt schätzungsweise rund $\frac{3}{4}$ der gesamten Schwefelsäureproduktion auf das Superphosphat³⁴⁾. Obwohl bis jetzt das Superphosphat noch diese hervorragende Bedeutung besitzt, ersieht man aus den statistischen Daten, daß die Landwirte sich immer mehr davon abwenden. Thomasschlacke, Glühphosphate und Diammonphosphat gewinnen immer mehr an Bedeutung. Nach A. Wilhelmi³⁵⁾ wird 75 % des deutschen P_2O_5 -Bedarfes durch Thomasmehl gedeckt, von welchem die Phosphorsäure bei wiederholter Einwirkung auch wasserlöslich ist. Nach Wilhelmi wirken Rheniaphosphat und Thomasmehl besser als Superphosphat, da dieses in den oberen Bodenschichten festgehalten wird. Dieses gilt auch für Superphosphat in kalkreichem und P_2O_5 -armen Boden, da unter diesen Bedingungen das Superphosphat auch unlöslichere Verbindungen bildet. Bei kalkarmen Böden bildet das Superphosphat Eisen-, Aluminium- und Siliziumverbindungen, welche basischen Charakter besitzen und das Versäuern durch Superphosphat verhindern. In sauren Böden wird aber die Phosphorsäure des Superphosphates leichter löslich, auch Kalkung hilft nicht. Auch

für schwere Böden, die sauer sind, kommt nach der Ansicht Wilhelmi's nur Thomasmehl in Frage.

Auf jeden Fall läßt sich die steigende Beliebtheit des Thomasmehles und die Abkehr vom Superphosphat nicht leugnen. Die chemisch dem Thomasmehl sehr verwandten Glühphosphate, wie z. B. das Rhenaniaphosphat³⁶⁾, sind noch zu teuer, um mit dem Superphosphat ernstlich in Konkurrenz treten zu können. Ob die weitere Entwicklung den Vorzug den Glühprodukten, den reinen Ammon- bzw. Kaliphosphaten oder aber den auf nassem Wege aufgeschlossenen Phosphaten geben wird, läßt sich schwer voraussagen. Aus den vielen in den letzten Jahren gemachten Vorschlägen ist jedoch zu entnehmen, daß die durch nassen Aufschluß erhaltene wasser- oder zitratlösliche Phosphate dann weiter ihre Bedeutung, die sie im Superphosphat besaßen und teils heute noch innehaben, behalten würden, wenn die diesem anhaftenden unerwünschten Eigenschaften behoben werden könnten.

II. Uebersicht über die Aufschlussverfahren und Theorie des Aufschlusses.

A. Die Eigenschaften der Calciumphosphate und das System $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$

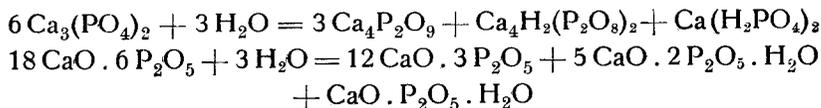
Die natürlichen Phosphate bestehen in der Hauptsache aus tertiärem Calciumphosphat, das in verschiedenen mineralogischen Formen vorkommt, als Apatit, Koprolit u. s. w. Dieses Salz ist stets vermischt mit Carbonaten, Silikaten, Sulfaten, Fluoriden, Eisen-, Aluminium-, Magnesiumsalzen u. s. w. Auch organische Verunreinigungen kommen vor. Um den Vorgang des Aufschlusses dieser mineralischen Rohphosphate näher untersuchen zu können, muß man zuerst die Eigenschaften des Calciumphosphates, sein Verhalten gegenüber Wasser und den verschiedenen Aufschlußreagenzien, sowie die Rolle der Verunreinigung kennen.

Die Ortho-Phosphorsäure bildet als eine dreibasische Säure bekanntlich drei Salzreihen. Es existieren: das primäre Monocalciumphosphat (Ca-tetrahydrophosphat), das sekundäre Dicalciumphosphat (Ca-hydrophosphat) und das tertiäre Tricalciumphosphat. Die Löslichkeit dieser Salze in Wasser nimmt von Monocalciumphosphat bis zu Tricalciumphosphat stark ab. In der wässrigen Lösung sind alle diese Salze hydrolytisch gespalten. Das Tricalciumphosphat, das durch Fällung einer Alkaliphosphatlösung mit löslichem Calciumsalz in Gegenwart von Ammoniak dargestellt wird, entsteht stets in wechselnder Zusammensetzung. Das Verhältnis $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ soll 3:1 betragen, und schwankt in den meisten Handelspräparaten von 2,8:1—3,1:1. Beim Auswaschen wird die Fällung immer alkalischer, weil ein saureres Calciumsalz in Lösung geht (Rindell³⁷). Eine ännähernd richtige Zusammensetzung erhält man nach einer Vorschrift von H. Daneel und K. W. Fröhlich³⁸). Da die Zusammensetzung der verwendeten Präparate nicht

einwandfrei war, so können alle früheren Untersuchungen über das System $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ nicht als genau betrachtet werden (Buch³⁹), Joly und Sorel⁴⁰), Stoklasa⁴¹), Bassett⁴²)). H. Daneel und K. W. Fröhlich⁴³) arbeiteten mit einem Präparat einigermaßen konstanter Zusammensetzung, das Verhältnis $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ schwankte nur zwischen 2,99:1 und 3,01:1. Das zur Lösung verwendete Wasser muß äußerst rein sein, denn Reynoso⁴⁴) fand, daß auch schon freie Kohlensäure lösend auf das Tricalciumphosphat wirkt, dagegen wirken Ammoniak und die OH-Jonen entgegengesetzt. Nach Daneel und Fröhlich verhalten sich die Geschwindigkeiten der Lösung

in 0,02 % NH_3 -Wasser : in reinem Wasser : in halbgesätt.
 CO_2 Wasser
 wie 1 7 105

Die Verfasser bestätigen die Auffassung Waringtons's⁴⁵), daß die Menge der gelösten Phosphorsäure eine Funktion des Verhältnisses Lösungsmittel zu Bodenkörper ist. Solche Abhängigkeit besteht auch für das CaO . Sie stellten entgegen den früheren Angaben fest, daß sich das Gleichgewicht spätestens nach 6—8stündigem Schütteln einstellt. Das verwendete Präparat muß sorgfältig gepulvert sein. Aus ihren Versuchen schließen die Autoren, daß das Tricalciumphosphat mit Wasser nach folgender Gleichung zerfällt:

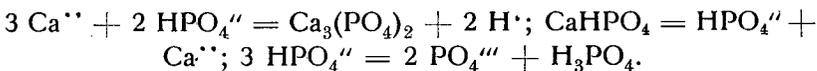


Der Bodenkörper bildet eine feste Lösung, wovon das Monocalciumphosphat leicht, das 2,5-Salz schwer und das Tetrasalz sehr schwer löslich sind. Die Löslichkeit des Tricalciumphosphates nimmt mit wachsender Menge des Bodenkörpers zu, das Phosphat setzt sich also mit Wasser um. Durch den Lösungsvorgang ändert sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers und die Folge davon ist eine Aenderung der Löslichkeit in Wasser. So wie diese Autoren, betrachten auch G. Trömel und H. Möller⁴⁶) die bisherigen Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen als Zufallswerte. Als Gründe der Unstimmigkeiten werden angegeben: sehr feine Verteilung, sogar manchmal kolloidal, des Fällungsproduktes, hydro-

lytische Vorgänge und langsame Einstellung der Gleichgewichte. Nach Bassett (l. c. 42) treten neben dem $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ das Tetraphosphat $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ und ein apatitähnlicher Körper $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, bzw. $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$ auf. Cameron und Mitarbeitern⁴⁷⁾ nehmen so wie Daneel und Fröhlich feste Lösungen an, mit Endglieder CaHPO_4 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$. G. Trömel⁴⁸⁾ hat das Schmelzdiagramm des Systems $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ aufgenommen. Es tritt hier im Gegensatz zu dem Verhalten in wässrigen Lösungen die Verbindung $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sehr deutlich auf. Auch das Tetraphosphat wurde sicher nachgewiesen. Bei kalkreicheren Schmelzen tritt Hydroxylapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ auf, das sich bei 1050—1100° bildet. Das Tetraphosphat zersetzt sich in Lösungen. Zur Identifizierung der verschiedenen Verbindungen dienen Röntgendiagramme. Trömel und Möller (l. c. 46) untersuchten nun verschiedene Handelspräparate und fanden, daß manche von ihnen $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, manche Hydroxylapatite waren. S. B. Hendricks und Mitarbeiter⁴⁹⁾ nehmen zwei Kristallarten an: das Hydroxylapatit und das Tricalciumphosphathydrat $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, die sich beim Glühen unterscheiden; aus dem ersten entsteht bei 900° der Oxyapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ und aus dem zweiten das wasserfreie Tricalciumphosphat $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$. Trömel und Möller bezweifeln die Bildung des Oxyapatites, ebenfalls M. Mehmel⁵⁰⁾. Nach Trömel und Möller bildet sich zuerst der Hydroxylapatit, obwohl die Zusammensetzung oft für das Tricalciumphosphat stimmt (45,9% P_2O_5), oder niedriger ist als für den Hydroxylapatit (43,2% P_2O_5). Es spielen hier Adsorptionserscheinungen eine Rolle, erst beim Glühen bildet sich das Tricalciumphosphat, und zwar entstehen oft Gemenge, die von den adsorbierten P_2O_5 -Mengen abhängig sind. Die Präparate, die eine stärkere Adsorption aufweisen, verwandeln sich beim Glühen in das Tricalciumphosphat, die anderen nicht. Auch die Analyse bestätigt diese Befunde. Das adsorbierte P_2O_5 läßt sich nicht auswaschen. Für Adsorption ist die Art der Fällung ausschlaggebend. Die Autoren schlagen daher vor, die Fällung so durchzuführen, daß man zu einer Calciumsalzlösung die Phosphatlösung zugibt und nicht umgekehrt, auf diese Weise wird die Adsorption verhindert. M. A. Bredig und Mitarbeiter⁵¹⁾ nehmen Mischkristallbildung an, was Trömel und Möller ablehnen. J. R. Lorah und Mitarbeiter⁵²⁾ meinen, daß das Tricalciumphosphat stärker $\text{Ca}(\text{OH})_2$

adsorbiert als das basische Salz. (Vergl. auch K. D. Jakob und Mitarbeiter⁵³). Nach F. Körber und G. Trömel⁵⁴) hat die bei hoher Temperatur beständige β -Phase von $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ im ternären System ein großes Homogenitätsgebiet. Nach A. Schleede, W. Schmidt und H. Kindt⁵⁵) bildet sich bei Gegenwart ausreichender Wassermengen immer Apatit. Aus diesem kurzen Bericht ersieht man, daß die Verhältnisse bei dem Tricalciumphosphat noch nicht restlos geklärt sind.

Bei den Mono- und Dicalciumphosphaten sieht es ähnlich aus. Man nimmt an, daß das Dicalciumphosphat mit zwei Molekülen Wasser kristallisiert, das Monocalciumphosphat mit einem Wassermolekül, es werden aber noch andere Hydrate und Doppelverbindungen angenommen. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zersetzt sich in Lösungen und gibt das Dicalciumphosphat und freie Phosphorsäure. Die Zersetzung steigt mit der Konzentration ohne Grenzwert⁵⁶). J. Stoklasa⁵⁷) stellt für die Zerlegung mit kaltem Wasser folgende Formel auf: $a \times \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = (a-1) \times \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$, a ist je nach der Wassermenge verschieden und zwar $a = 4, 16, 64, 1024$ für das Verhältnis von Monocalciumphosphat zu Lösungswasser wie 1:1, :50, :100, :200. Derselbe Autor⁵⁸) gibt an, daß das Monocalciumphosphat sich in 200 Teilen Wasser löst, bei weniger Wasser aber folgende Reaktion auftritt: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$. Die in der Lösung vorhandenen Ionen reagieren weiter miteinander, so daß noch folgende Umsetzungen zustande kommen:



Ferner treten als Zwischenprodukte auf: $2 \text{ CaHPO}_4 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, und $\text{CaHPO}_4 \cdot 3 \text{ Ca}_3(\text{FO})_4)_2$.

W. Stollenwerk⁵⁹) hebt die Unstimmigkeiten bisheriger Untersuchungen über die Löslichkeit des Monocalciumphosphates hervor (Stoklasa, Rindell, Bassett, l. c.). Er selbst verwendet bei seinen Messungen Merck'sche getrocknete Präparate, die mit Methylorange keine freie Phosphorsäure anzeigen. Verschiedene Mengen wurden mit gleichen Mengen Wasser eine Stunde geschüttelt, dann wurde das Filtrat analysiert. Es wurden auch verschiedene

Isomeriearten des Monocalciumphosphates untersucht. Die Auswertung der Ergebnisse nach der Nernst'schen Näherungsformel ergab für Q-Werte eine gute Uebereinstimmung. Das Monocalciumphosphat ist in der wässrigen Lösung dissoziiert: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{Ca}^{++} + 2 \text{H}_2\text{PO}_4^{--}$, die Ionen reagieren weiter, gemäß der Gleichung $\text{Ca}^{++} + 2 \text{H}_2\text{PO}_4^{--} = \text{CaHPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$.

Je verdünnter die Lösungen an Monocalciumphosphat sind, um so später setzt die Zersetzung ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist fast genau umgekehrt proportional der Konzentration. Aus den Reaktionsgleichungen, der Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure in der ersten und zweiten Stufe, der Gesamtkonzentration des Salzes, ausgedrückt durch den aus der Analyse gefundenen Kalkwert und aus den experimentell ermittelten Werten der Wasserstoffionenkonzentrationen berechnet Stollenwerk die Gleichgewichtskonstante:

$$k = \frac{(\text{HPO}_4^{--}) \cdot (\text{H}_3\text{PO}_4)}{(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = 1,812 \cdot 10^{-5}$$

Als Ergebnis dieser Arbeit von Stollenwerk kann man annehmen, daß die Zersetzung des Monocalciumphosphates als unimolekulare Reaktion verläuft, welche einem Gleichgewichtszustand zustrebt, der durch die obige Konstante gekennzeichnet ist.

Auch N. A. Clark⁶⁰⁾ untersuchte die Gleichgewichte zwischen $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaHPO_4 und Wasser und stellte ebenfalls fest, daß sich das Monocalciumphosphat mit Wasser zersetzt.

Nach R. Pallu⁶¹⁾ erhält man bei der Neutralisation der Phosphorsäure mit Kalkmilch zwei Knickpunkte der Leitfähigkeitskurve. Der erste entspricht dem Dicalciumphosphat, der zweite dem Verhältnis $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{CaO} = 0,30$ bis $0,28$. Für dieses Verhältnis, wie auch für stärker basische ist der Niederschlag kolloidal. CO_2 erleichtert die Löslichkeit von P_2O_5 . Dieser Einfluß ist um so größer, je mehr man sich den basischen Mischungen nähert. Der Autor leitete CO_2 bis zur Erreichung des Gleichgewichtes ein (2 Monate), die Leitfähigkeit wurde gemessen und die Lösungen und der Bodenkörper analysiert.

T. Gaarder⁶²⁾ beschäftigte sich in einer ausführlichen Arbeit mit den Löslichkeiten verschiedener Phosphate in wässrigen Elektrolytlösungen bei wechselnden p_H -Werten und Kationeninhalt. Für

das Calciumphosphat liegt das Minimum der Löslichkeit bei $p_H = 6,8$, die Ca^{++} und $PO_4^{''''}$ -Löslichkeitskurven zeigen bis zu diesem Punkt einen übereinstimmenden Verlauf. Mit steigendem p_H nimmt die Löslichkeit des P_2O_5 langsam zu, während die Löslichkeit des Ca abnimmt, bei $p_H = 10$ ist Ca unlöslich. Der Verfasser nimmt an, daß bei $p_H = 6,8$ die Bildung des Hydroxylapatites einsetzt, während unterhalb dieses Wertes Dicalciumphosphat, bzw. Monocalciumphosphat gebildet werden.

S. B. Hendricks und Mitarbeiter (l. c. 48) haben mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen der natürlichen Phosphate durchgeführt. Nach dieser Arbeit sind die kontinentalen Phosphate vorwiegend Fluorapatite $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$. Das Phosphat von Curaçao ist zum größten Teil $Ca_9(H_2O)_2(PO_4)_6$. Es kommt auch in der Natur ein Hydroxylfluorapatit $Ca_{10}(F, OH)_2(PO_4)_6$ vor. In den Knochen ist ein Carbonatapatit $Ca_{10}CO_3(PO_4)_6 \cdot H_2O$ enthalten, der mit dem Fluorapatit isomorph ist. Nach diesen Autoren sollen die Verbindungen: $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$; $Ca_9(H_2O)_2(PO_4)_6$ und der Carbonatapatit mit dem Fluorapatit eine Reihe fester Lösungen bilden.

Es ist wohl interessant, auch auf die Verhältnisse bei der Magnesiumphosphatdarstellung hinzuweisen. Ch. Zinzadze⁶³⁾ untersuchte kürzlich die Bildung von Trimagnesiumphosphat. Die dritte Dissociationsstufe der Phosphorsäure ist durch Metalle bei $p_H = 13$ ersetzbar. Wenn man also die Bestandteile im Verhältnis Mg, $(PO_4)_2 \cdot 22 H_2O$ mischt, so erhält man diese Verbindung nur bei dem oben angegebenen p_H -Wert. Der Verfasser hat den Einfluß der Verdünnung, des p_H -Wertes des Systems, des Verhältnisses $P_2O_5 : MgO$ und der Temperatur untersucht.

Beim Ansäuern erhält man ein Gemisch von Di- und Trimagnesiumphosphat. Das sekundäre Salz bildet sich in wachsender Menge mit zunehmender Azidität und bei $p_H = 8$ entsteht kein tertiäres Salz mehr. Die entsprechenden Reaktionen lassen sich durch die folgenden Gleichungen veranschaulichen:



Der Verfasser gibt auch eine genaue Vorschrift zur Darstellung von Trimagnesiumphosphat an, wobei er ein Produkt folgen-

der Zusammensetzung erhält: 21,5 % P_2O_5 , 16,2 % MgO und 60,2 % H_2O .

B. Einzelne Aufschlußverfahren und die Theorie des Aufschlusses.

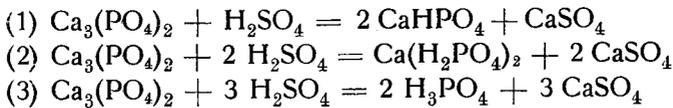
Schwefelsaurer Aufschluß. Die Anwendung der Schwefelsäure zum Phosphataufschluß geht noch auf Liebig zurück. Sie hat ihre hervorragende Stellung bis zum heutigen Tage behauptet, denn alle anderen Aufschlußverfahren haben bis jetzt noch keine allgemeinere Bedeutung erlangt. Die Vorteile der Schwefelsäure sind mannigfaltiger Art. Sie ist die billigste und bis vor kurzem die am leichtesten zugängliche Säure. Die modernen synthetischen Verfahren haben nun aber auch die Salpeter- und Salzsäure leicht zugänglich gemacht, und auch die schwierigere Handhabung dieser Säuren ist durch die Einführung säurebeständiger Materialien behoben worden. Ueber andere Vor- und Nachteile dieser Säure als Aufschlußreagens wurde schon oben gesprochen (S. 7—8).

Die am meisten angewandte Aufschlußart ist die Erzeugung von Superphosphat. Es stellt in der Hauptsache ein Gemisch von Monocalciumphosphat, Gips und Wasser dar, das noch andere Bestandteile in kleineren Mengen enthält, in Abhängigkeit von der Beschaffenheit der verwendeten Rohphosphate und von der Fabrikationsweise. Seit einiger Zeit hat auch die Herstellung der freien Phosphorsäure an Bedeutung gewonnen. Der Bedarf an Phosphorsäure war bis vor kurzem recht gering, erst neue Anwendungsmöglichkeiten haben ihn stark erhöht. Die Phosphorsäure wird gebraucht zur Darstellung reiner Phosphate, die ihrerseits weiter auf konzentrierte Düngemittel, Backpulver, Scheuermittel, Wasserenthärtungsmittel, Rostschutzmittel, Seidebeschwerungsmittel u. s. f. verarbeitet werden. Da die thermische Herstellungsweise der Phosphorsäure recht kostspielig ist⁶⁴⁾ und insbesondere an billige elektrische Kraft gebunden ist, so hat sich viel allgemeiner das „nasse“ Verfahren eingeführt, besonders dort, wo man über wohlfeile Abfallschwefelsäure verfügt. Die zum Aufschluß verwendete Schwefelsäure, die in Form von Gips den Fabrikationsgang verläßt, kann eventuell auch in Form von Ammonsulfat wie-

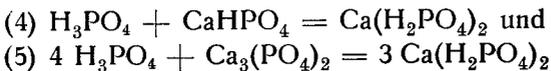
dergewonnen und verwertet werden. Die technische Durchführung erfolgt heute meistens nach dem Dekantationsverfahren der Dorr G. m. b. H.⁶⁵⁾ (Einheiten bis zu einem Durchsatz von 100 Tonnen Rohphosphat pro 24 Stunden) oder nach dem Intensivverfahren (Aufschluß im Autoklaven) mit Filtration, nach Sven Nordengren⁶⁶⁾, das von der Lurgi G. m. b. H. in die Industrie eingeführt wird.

Die chemischen und technischen Grundlagen der Superphosphatherstellung sind in vielen Lehr- und Handbüchern⁶⁷⁾ zusammengefaßt, so daß es zwecklos ist, hier auf die Einzelheiten einzugehen; es soll nur die Theorie des schwefelsauren Aufschlusses besprochen werden, um daraus Analogieschlüsse auf die Einwirkung anderer Säuren ziehen zu können. O. Kausch⁶⁸⁾ hat die Patentliteratur bis zum Jahre 1929 zusammengestellt; hier werden nur noch einige neuere Patente berücksichtigt, die sich auf den Chemismus der Fabrikation beziehen. Die zahlreichen Patente über die Superphosphatherstellung beschäftigen sich in ihrer hervorragenden Mehrheit mit konstruktiven Fragen, Lagerung und Beförderung.

Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Rohphosphate spielen sich in der Hauptsache folgende Vorgänge ab:

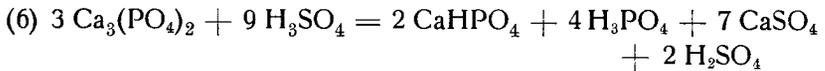


Es kommen noch sekundäre Reaktionen vor:

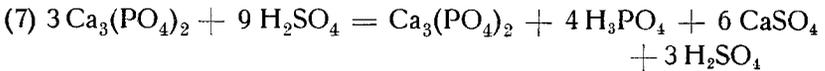


Die Reaktion (2) ist weitaus die wichtigste bei der Superphosphatdarstellung. Es bildet sich stets ein Gleichgewichtszustand zwischen den einzelnen Salzen und der freien Phosphorsäure. Die Reaktion der Superphosphatbildung wurde schon in den 70-Jahren des XIX. Jahrhunderts von Kolb⁶⁹⁾ untersucht. J. Post⁷⁰⁾ vertritt die Ansicht, daß zunächst freie Phosphorsäure entsteht, die weiter auf Rohphosphat einwirkt. W. Stollenwerk⁷¹⁾ untersuchte neuerdings genauer den Verlauf dieser Umsetzungen. Die Umsetzung erfolgt in zwei Stufen, in dem ersten schnell verlaufenden Teil der Reaktion werden nur $\frac{2}{3}$ der P_2O_5 frei gemacht. Das wird

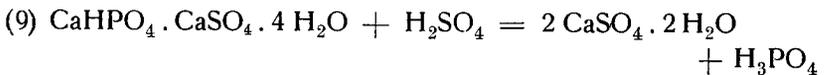
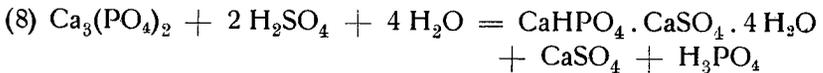
durch die besonderen Eigenschaften dieses heterogenen Systems erklärt. Für die erste Stufe werden folgende Gleichungen aufgestellt, und zwar für die Reaktion in der Kälte:



und für die Reaktion in der Wärme:



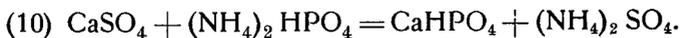
Der Verfasser erklärt dies auf Grund mikroskopischen Untersuchungen. Bei einer sofort nach dem Aufschluß filtrierten Probe fand man fast keine Gipskristalle, das bedeutet, daß die Lösung an Calciumsulfat (Anhydrit) sozusagen übersättigt ist. Die vorhandene Schwefelsäure ist durch das nicht gebundene Wasser so verdünnt, daß keine weitere Umsetzung erfolgen kann. Durch Rühren wird die Uebersättigung an Anhydrit gefördert, in der Ruhe dagegen bildet sich mehr oder weniger schnell Gips, die Schwefelsäure wird wieder konzentriert und greift das restliche Phosphat an. F. Halla⁷²⁾ meint, daß in der ersten Stufe das Doppelsalz $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ entsteht, das mit dem in der Natur als Ardealit vorkommenden Mineral identifiziert wurde. Wenn diese Annahme zutrifft, lauten die Umsetzungsgleichungen:



Es wäre eine andere Erklärung möglich und zwar die Bildung von $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Erfahrungsgemäß bildet sich dieses Hydrat bei der Phosphorsäuredarstellung, diese Bildung verursacht auch Schwierigkeiten bei der Fabrikation und man muß peinlichst darauf achten, daß man das ganze Calciumsulfat in Gips überführt (was man deutlich unter dem Mikroskop sieht), da sonst das Halbhydrat die Phosphatteilchen von der weiteren Einwirkung der Schwefelsäure durch Umhüllung schützt und so zu großen Phosphorsäureverlusten und Ausbeuterückgängen führen kann. Von der Halbhydratbildung machen einige Firmen Gebrauch⁷³⁾, indem sie die Schwefelsäurekonzentration dementsprechend regulieren.

Für die summarische Gleichung (3) nimmt W. Stollenwerk (l. c. 71) einen unimolekularen Verlauf an, was er durch Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen beweist. Die entgegengesetzte Reaktion ist bimolekular. Aus den angeführten Werten ergibt sich, daß die Bildung des $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ langsamer erfolgt als die Zersetzung des Phosphates durch Schwefelsäure, oder aber auch, daß die gebildete Phosphorsäure in der Hitze dem Schwefelsäureaufschluß entgegenwirkt, und daß diese entgegengesetzte Wirkung langsamer verläuft als die Bildung der Phosphorsäure, bis sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Reaktionen einstellt. Also in der Hitze kann nie ein vollständiger Aufschluß der Rohphosphate erzielt werden, was mit früheren Erfahrungen im Einklang steht.

Die neuesten Verbesserungsvorschläge bei der Superphosphat- bzw. Phosphorsäurefabrikation zielen in erster Linie auf die Gipsverwertung hin⁷⁴⁾, und zwar wird meistens die Umsetzung mit Ammoncarbonat vorgeschlagen, wobei man neben dem Ammonsulfat auch Ammonphosphat erhalten kann. Nach einem Vorschlag von A. Holz und T. Dusen Berdell⁷⁵⁾ kann man die Gipsverwertung mit KOH und CO_2 unter Druck vornehmen. Dieselben⁷⁶⁾ verarbeiten Gips mit Diammonphosphat auf Dicalciumphosphat. Für diese Arbeitsweise kann man die folgende Gleichung aufstellen:



Von anderen Neuerungen sei hier nur der Vorschlag von Zannotti⁷⁷⁾ und die Arbeitsweise von J. Turk⁷⁸⁾ erwähnt. Der erstere verwendet statt Schwefelsäure Oleum zum Aufschluß, Turk zerstäubt das fein verteilte Rohphosphat in der Aufschlußsäure, ein Vorgang, der in ähnlicher Weise in anderen Industriezweigen schon Eingang gefunden hat. Nach einem Verfahren der Oberphos Co⁷⁹⁾ erfolgt der Aufschluß im Autoklaven.

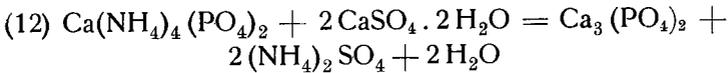
Die Verunreinigungen der Rohphosphate wie F_2CO_2 u. s. w. spielen eine große Rolle bei dem Aufschlußvorgang. Besonders wichtig sind die Aluminium- und Eisensalze, die das s. g. „Zurückgehen“ der Phosphorsäure hervorrufen. Obwohl darüber viel gearbeitet wurde sind die Verhältnisse noch nicht restlos aufgeklärt⁸⁰⁾.

Was die Hygroskopizität des Superphosphates betrifft, war man bis vor kurzem der Ansicht⁸¹⁾, daß das Calciumsulfat und -monophosphat den Wasserüberschuß chemisch binden und so die Trocknung des Superphosphates bewirken. Jetzt herrscht die Meinung⁸²⁾ vor, daß die Wasserbindung zum größten Teil auf physikalischer Grundlage beruht. S. J. Wolfkowitzsch und L. Wladimirow⁸³⁾ haben die Hygroskopizität des Superphosphates in Abhängigkeit von der vorhandenen freien Phosphorsäure und der Luftfeuchtigkeit untersucht und sind zu dem Ergebnis gelangt, daß der Grad und die Geschwindigkeit der Feuchtigkeitsaufnahme mit wachsendem Gehalt an freier Säure nur bei verhältnismäßig hoher Luftfeuchtigkeit zunehmen.

Die Möglichkeit, fast die Hälfte der notwendigen Schwefelsäure zu sparen, führte zu den Versuchen, die Rohphosphate nur so weit aufzuschließen, daß das Dicalciumphosphat entsteht. Dieses Salz wird schon lange als das sogenannte Präzipitat in der Landwirtschaft verwendet. Es enthält zwar statt der wasserlöslichen nur noch citratlösliche Phosphorsäure, sie wird aber schon seit längerer Zeit ebenso wie jene bewertet. J. Baumann⁸⁴⁾ diskutiert diese Möglichkeit und F. Kanhäuser⁸⁵⁾ verweist auf das sogenannte Neutralphosphat von F. Heller. Schon vor 40 Jahren nahm T. Chaudelon⁸⁶⁾, dann in neuerer Zeit G. Hoyer mann, Patente auf die direkte Darstellung eines solchen Düngemittels. A. B. Adams⁸⁷⁾ verwendet zum Aufschluß nur soviel Säure, als zur Umwandlung des Tricalciumphosphates in das Dicalciumphosphat notwendig ist und trocknet dann das erhaltene Produkt. E. Britzke und S. Dragunow⁸⁸⁾ untersuchten die Bildung des Präzipitates. Die P_2O_5 -Konzentrationen von 1—10 % sind ohne Einfluß, unter dieser Grenze erfolgte keine oder nur geringe Fällung. Die optimale Dauer des Zugießens der Kalkmilch (5—20 % CaO) beträgt 25 bis 35 Minuten. Nach S. J. Wolfkowitzsch⁸⁹⁾ hat sich diese Arbeitsweise als brauchbar erwiesen. Das Präzipitat enthält 34 % P_2O_5 (davon 33,2 % citratlöslich) bei 99prozentiger P_2O_5 -Ausbeute.

Eine andere Möglichkeit, den Gehalt an Phosphorsäure zu erhöhen und den Gipsballast zu vermeiden, liefert das Doppelsuperphosphat, das durch Einwirkung der Phosphorsäure auf Rohphosphate entsteht.

Es wurden auch verschiedene Mischdünger auf der Superphosphatbasis vorgeschlagen, auch die Einwirkung von Ammoniak auf Superphosphat, verschiedene Auslaugungsverfahren u. s. w. Erwähnungswert ist der Vorschlag von Gerlach⁹⁰⁾ zur Darstellung des sogenannten Kalkammonphosphats. In langsam rotierenden Trommeln wird gasförmiges Ammoniak über Superphosphat geleitet. Dabei entsteht ein Produkt, das aus Tricalciumphosphat und Ammonsulfat besteht und 7,1 % N + 16,7 % P₂O₅ (größtenteils zitronensäure-, 1,1 % wasserlöslich) enthält. Die bei dieser Darstellungsweise sich vollziehenden Vorgänge werden durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht:



Das Tricalciumphosphat soll hier sehr fein verteilt und gut assimilierbar sein.

Ein anderer Weg, Schwefelsäure zu sparen, liegt im Ersatz derselben durch das Natriumbisulfat vor. E. Bauer⁹¹⁾ berichtet, daß schon in den 80-er Jahren des 19. Jahrhunderts dieser Aufschluß technisch durchgeführt wurde. Bei Verwendung podolischer Kopoliten hatte das Produkt 6,5—7,2 % löslicher P₂O₅ bei 8,5 % Gesamtphosphorsäure. Von der löslichen waren 4,5—5 % als freie Phosphorsäure vorhanden, diese konnte als Na₂HPO₄ · 12 H₂O wiedergewonnen werden. Jaehne⁹²⁾ verwendete zum Aufschluß das Gemisch: 1,5 NaHSO₄ + 6 H₂O. Die entstehenden Salze wurden ausgelaugt und eingedampft und das 2 Na₂SO₄ · Ca (H₂PO₄)₂ · H₂O erhalten. C. Matignon⁹³⁾ löste heißes Bisulfat in Wasser und schloß mit dieser Lösung das Phosphat auf. Das so erhaltene Superphosphat mußte getrocknet werden. Da der im Kriege in Deutschland zwangsweise durchgeführte Ersatz von H₂SO₄ durch NaHSO₄ nicht befriedigte, haben B. Neumann und K. Kleylein⁹⁴⁾ diesen Aufschlußvorgang näher untersucht. In Anwesenheit der Schwefelsäure ist

$$\frac{/\text{Na}'./\text{HSO}'_4/}{/\text{NaHSO}_4/} = \text{konst.}$$

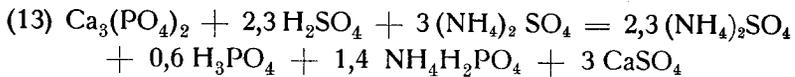
Aus den Laboratoriumsversuchen (die nach den Autoren nicht vollständig identisch mit den Betriebsverhältnissen sind) geht hervor, daß bei Verwendung von Bisulfat als Schwefelsäureersatz die Ausbeuten eine Besserung erfahren können nur bei einer Säurekonzentration unterhalb von 39° Bé.

General Chemical Co.⁹⁵⁾ führt den Aufschluß mit Bisulfat und Schwefelsäure bei 65° durch, wobei das unlösliche Doppelsalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ sich bildet.

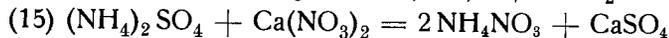
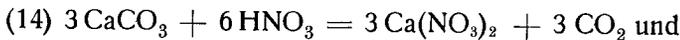
Der Gedanke, Schwefelsäure teilweise oder ganz durch Bisulfat zu ersetzen, wurde noch erweitert dadurch, daß man statt des Natriumsalzes zum Kalium- bzw. Ammoniumsals griff. Auf diese Weise würde das entstehende Superphosphat um einen Pflanzennährstoff reicher.

Besonders wichtig ist der Ammonbisulfataufschluß. Eine Arbeit darüber haben J. Zawadzki und T. Kislanski⁹⁶⁾ publiziert, die auf diese Weise das bei der Salpetersäuredarstellung aus Ammonnitrat entstehende Ammonbisulfat verwendeten.

Die Dorr G. m. b. H. hat auf Grund der Liljenroth'schen Patente ein kontinuierliches auf dem Dorr'schen Gegenstromdekantationsprinzip beruhendes Ammonphosverfahren ausgearbeitet. Der Aufschluß erfolgt gemäß der Gleichung:

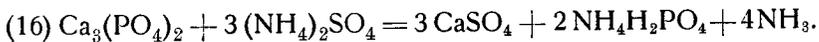


Die Phosphorsäure wird dann mit Ammoniak neutralisiert, der Gips mit Ammoniak und Kohlensäure in Ammonsulfat und Calciumcarbonat umgewandelt, und schließlich das Calciumcarbonat auf Calciumnitrat verarbeitet. Der Kalkschlamm, der noch Ammonsulfat enthält, wird der Einwirkung der Salpetersäure ausgesetzt, so daß folgende Reaktionen stattfinden:

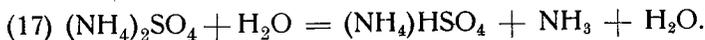


Das Ammonnitrat erhöht den Stickstoffgehalt des Kalksalpeters von 14 auf etwa 15,5 %. Auf diese Weise erhält man ein Düngemittel, das Ammonsulfat und Diammonphosphat enthält mit etwa 20 % Ammoniakstickstoff und 20 % wasserlöslicher Phosphorsäure. Als Nebenprodukt gewinnt man noch Kalksalpeter.

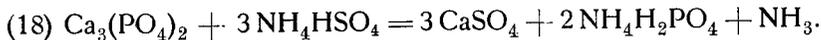
Einen ähnlichen Cyclus schlagen S. J. Wolfkowitzsch und Kamzolkina⁹⁷⁾ vor. Die Einwirkung eines gelösten neutralen Ammonsalzes wird nach einem Verfahren der J. G.⁹⁸⁾ unter solchen Bedingungen durchgeführt, die zur Hydrolyse des Ammonsalzes führen, wobei das sich bildende NH_3 ständig entfernt wird. Die bei der Hydrolyse gebildete Säure wirkt auf das Phosphat, so daß sich das Hydrolysegleichgewicht wieder einstellt, entsprechend dem Säureverbrauch. Die Ammoniakentfernung kann man beschleunigen durch Durchleiten von Gasen oder Wasserdampf. Die Hydrolyse steigt mit der Temperatur, es ist also vorteilhaft, oberhalb des Verdampfungspunktes der Lösung zu arbeiten, und zwar unter Druck, z. B. in einem Autoklaven. Der Vorgang wird durch die folgende Brutto-gleichung dargestellt:



Die Hydrolyse erfolgt nach der Gleichung:

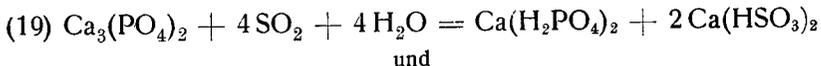


Und die Einwirkung des sauren Sulfates auf das Phosphat entspricht der Gleichung:

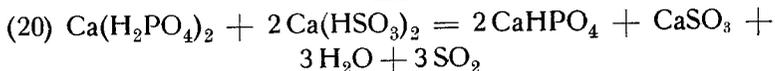


Nach der Trennung vom Gips erhält man eine Lösung, die auf 100 Liter Wasser 52 kg Ammonsulfat und 45,7 kg Monoammonphosphat enthält. Durch Abkühlen auf 20° wird 5 kg Salz erhalten mit 94 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 4 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 1,5 % CaSO_4 . Aus der Lösung wird noch das Ammonsulfat entfernt und durch Neutralisation mit der entsprechenden Ammoniakmenge wird $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ erhalten.

Man versuchte auch, an Stelle der Schwefelsäure das Schwefeldioxyd bzw. die schweflige Säure zu verwenden. Auf diese Weise könnte man die Schwefelsäurefabrikation umgehen. Die Idee des SO_2 -Aufschlusses geht auf das Jahr 1871 zurück. B. W. Gerland⁹⁹⁾ und später Rotondi¹⁰⁰⁾ beschäftigten sich mit diesem Vorgang, für welchen man folgende Reaktionsgleichungen aufstellte:



und



W. Stollenwerk¹⁰¹⁾ untersuchte diesen Aufschluß und sagt zusammenfassend, daß das Rohphosphat durch freie schweflige Säure, wenn sie in 6fachem Ueberschuß vorhanden ist, vollkommen, dagegen nicht vollkommen durch schwefligsaure Ammonverbindungen in eine lösliche Form übergeführt wird. Seinen experimentellen Untersuchungen schließt Stollenwerk noch theoretische Betrachtungen an, aus welchen hervorgeht, daß die SO_2 -Konzentration rund 8 Mal so groß sein muß wie die des Kalks, weil die Molkenkonzentrationen an $[\text{Ca}^{**}]$ und P_2O_5 in den Lösungen von Monocalciumphosphat gleich sind und die folgende Beziehung besteht:

$$[\text{SO}_2] = 8,525/[\text{Ca}^{**}] - 0,6/\text{P}_2\text{O}_5/$$

Berücksichtigt man, daß eine Aenderung des p_H -Wertes um 0,05 einen 7fachen, eine Aenderung um 0,1 einen 6fachen Ueberschuß ergibt, so zeigt sich eine gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Praxis.

Auch E. Thilo¹⁰²⁾ untersuchte diese Reaktion. Er verwendete Lösungen von Calciumphosphaten in wässriger schwefliger Säure, durch welche er einen Stickstoffstrom leitete. Dabei zeigte es sich, daß beim Austreiben der SO_2 aus solchen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur ein Niederschlag gebildet wird, der nur aus Dicalciumphosphat und Calciumsulfid besteht.

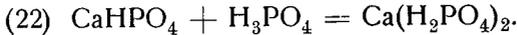
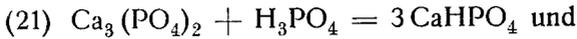
Diese hier besprochenen Reaktionen bilden die Grundlage für eine Reihe von Patenten, die verschiedene Arbeitsweisen vorschlagen. Einige arbeiten bei höheren, andere bei vermindertem Druck, manche benützen Sulfitlösungen. Man hat auch vorgeschlagen, einfach Pyrit mit Phosphat an der Luft liegen zu lassen. Man kann auch aus den Lösungen, die Sulfit enthalten, SO_2 mit Salzsäure austreiben, oder man kann das Bisulfit zu CaS reduzieren und weiter auf CaCO_3 und H_2S verarbeiten.

Die technischen Möglichkeiten des schwefligsauren Aufschlusses werden von Pérégrins¹⁰³⁾ im günstigen Sinne besprochen, dagegen äußert sich L. Tirelli¹⁰⁴⁾ skeptisch gegenüber diesen Ausführungen.

Wie schon an anderer Stelle erwähnt wurde, verwendet man auch die Phosphorsäure zum Phosphataufschluß. Die Zweckmäßigkeit eines solchen Aufschlusses ist nicht recht einleuchtend,

denn die Phosphorsäure muß doch auch auf irgend eine Art dargestellt werden. Allerdings erzielt man einen höheren P_2O_5 -Gehalt, und wenn man die Phosphorsäuredarstellung mit dem weiteren Aufschluß in einem Arbeitsgang kombiniert, so kann man auch wirtschaftlich befriedigende Ergebnisse erzielen.

C. Mückenberger¹⁰⁵⁾ untersuchte die Löslichkeit der Phosphate in Phosphorsäure bei verschiedenen Bedingungen. Die Lösungsgleichungen sind die folgenden:



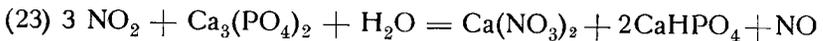
Ein Zusatz von Ammonsulfat begünstigt die Bildung wasserlöslicher Phosphate. Das Tricalciumphosphat wird durch Diammonphosphatlösungen nur in geringem Maße aufgeschlossen. Das Monoammonphosphat bewirkt einen Umsatz zu Dicalciumphosphat. Um einen vollständigen Aufschluß zu erzielen, müßte man einen großen Ueberschuß anwenden.

Auch andere Säuren werden zum Phosphataufschluß angewendet, so in erster Linie die Salzsäure. Der Aufschluß bis zum Monocalciumphosphat würde ein Produkt ergeben, das CaCl_2 enthält. Calciumchlorid ist aber äußerst hygroskopisch und außerdem wirkt es ätzend auf die Pflanzen, der Salzsäureaufschluß wird also nur so durchgeführt, daß man das Rohphosphat bis zur Phosphorsäure aufschließt und die so entstandene Lösung in verschiedener Weise auf beliebige Phosphate (Präzipität, K-, NH_4 -, Mg-Phosphate) verarbeitet. Die Trennung vom Calciumchlorid kann nach einem Verfahren der Société d'Etudes pour la Fabrication des Engrais Chimiques¹⁰⁶⁾ so durchgeführt werden, daß man das Rohphosphat mit 18—24prozentiger Salzsäure aufschließt. Es entsteht eine 23—30prozentige CaCl_2 -Lösung, in welcher das Monocalciumphosphat wenig löslich ist.

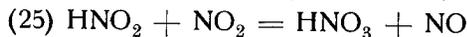
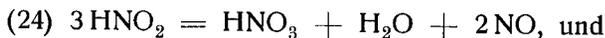
Man hat auch die gleichzeitige Anwendung von Salz- und Schwefelsäure empfohlen, auch Salzsäure in Gegenwart von Sulfaten¹⁰⁷⁾. R. May, Sp. Akc.¹⁰⁸⁾, z. B. schließt Rohphosphate mit Salzsäure und Kaliumsulfat, oder mit Schwefelsäure und Kaliumchlorid auf und erhält so ein Produkt mit 85 % Phosphorsäure in citratlöslicher Form. Das Erzeugnis enthält die Hauptbestandteile in folgendem Verhältnis: 1 P_2O_5 : 0,75 K_2O : 1,25 CaO .

Eine größere Bedeutung besitzt der salpetersaure Aufschluß der Phosphate. Man gelangt auf diese Weise zu wertvolleren, aus zwei Nährstoffkomponenten bestehenden Düngemitteln. Diese Versuche wurden von technischer Seite (besonders von Salpetersäureproduzenten) ausgeführt und sind durch zahlreiche Patentschriften bekannt geworden. Eine wissenschaftliche Veröffentlichung oder eine zusammenfassende Arbeit hierüber liegt bis jetzt nicht vor. Auch die Lehr- und Handbücher beschränken sich merkwürdigerweise nur auf kurze Notizen und besprechen dieses Problem weder theoretisch noch technisch ausführlicher. Auf den salpetersauren Aufschluß machte schon Berzelius¹⁰⁹⁾ aufmerksam.

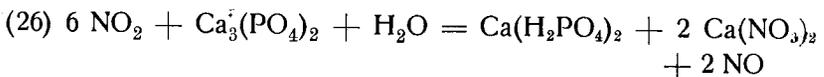
An Stelle von Salpetersäure kann man auch direkt nitrose Gase, so wie sie von der Ammoniakoxydation kommen, auf wässrige Phosphataufschlämmungen einwirken lassen. Auf diese Weise könnte man die Absorption der Stickoxyde und die eventuelle Konzentrierung der Säure sparen. Die Verfahren, die auf diesem Prinzip beruhen, haben noch keine technischen Erfolge zu verzeichnen. E. Briner und J. P. Lugin¹¹⁰⁾ haben sich in einer experimentellen Untersuchung mit dieser Frage beschäftigt. Der Gesamtvorgang läßt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:



Intermediär werden folgende Reaktionen angenommen:



Bei größeren Wassermengen geht die Reaktion in folgendem Sinne:

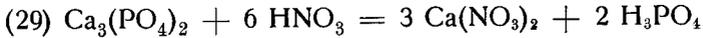
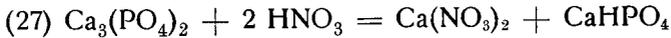


In trockenem Zustand wird das Tricalciumphosphat nicht merklich angegriffen, in feuchtem Zustand bildet sich Di- bzw. Monocalciumphosphat neben Calciumnitrat und NO ohne Nitritbildung.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Phosphate könnte man je nach der Menge der angewandten Säure das Di- oder Monocalciumphosphat erhalten, man kann aber auch vollständig aufschließen und erhält so eine Lösung, die Phosphorsäure neben

Calciumnitrat enthält. Wenn man mit Rohphosphaten arbeitet, so gehen auch verschiedene darin enthaltene Verunreinigungen mit in Lösung.

Für den Vorgang des Aufschlusses kommen folgende Gleichungen in Frage:



Aehnlich wie beim Aufschluß der Phosphate mit Schwefelsäure kommen aber auch hier, außer den oben genannten, weitere Reaktionen vor, die schließlich zu einem Gleichgewichtszustand führen, wobei sich dann die gesamte P_2O_5 -Menge, abhängig von der Konzentration auf die Ionen PO_4''' , HPO_4'' , und $\text{H}_2\text{PO}_4'$, sowie auf die Phosphate im Bodenkörper verteilt.

Betrachten wir zunächst den vollständigen Aufschluß, der durch die Bruttogleichung (29) ausgedrückt ist. Der Aufschluß ist exotherm und es entwickeln sich dabei reichlich nitrose Gase, so daß beträchtliche Stickstoffverluste entstehen. Die Säuremenge sollte so bemessen werden, daß die Rohphosphatverunreinigungen möglichst nicht in Lösung gehen. Um aber einen vollständigen Aufschluß zu erzielen, muß man mit einem Säureüberschuß arbeiten, wodurch die Verunreinigungen (außer der Kieselsäure) auch gelöst werden. Da der vollständige Aufschluß nur bei erhöhter Temperatur durchführbar ist, so vergrößern sich noch die Stickstoffverluste und man muß daher von vornherein entsprechend mehr Salpetersäure verwenden. Allerdings kann man die entweichenden Stickoxyde wieder auffangen und auf Salpetersäure verarbeiten, was aber weitere Kosten und eine Belastung dieser Arbeitsweise bedeutet. Die durch den vollständigen Aufschluß erhaltenen Lösungen können auf verschiedene Weise weiter verarbeitet werden. Die Möglichkeiten der weiteren Verarbeitung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Diese Lösungen sind analog denen beim vollständigen Salzsäureaufschluß, mit dem Unterschied, daß dort CaCl_2 statt $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ entsteht. Man kann also die folgende Tabelle mit den entsprechenden Aenderungen auch für den vollständigen Salzsäureaufschluß anwenden:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Behandlungsweise	Kristallisation	Neutralisation mit Alkalien oder NH_3 , bzw. Carbonaten	Neutralisation mit Kalkmilch oder CaCO_3	Fällung mit Schwermetallsalzen	Fällung mit Salzen oder Säuren, die mit Ca unl. Verb. geben
Lösung	Phosphorsäure	Alkali-, bzw. NH_4 -Nitrate	Ca-Nitrat	Ca-Nitrat bzw. andere lösl. Ca-Salze	Phosphorsäure, bzw. lösl. Phosphate
Bodenkörper	Ca-Nitrat	CaHPO_4	CaHPO_4	Schwermetallphosphate	Unl. Ca-Salze

Die Eliminierung des Calciums durch Kristallisation des Nitrates (Rubrik 2 der Tabelle) wurde von E. Johnson und der Odda Smeltverk A. B.¹¹¹⁾ vorgeschlagen. Die Kristallisation erfolgt durch Ausfrieren, wobei man das $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ erhält. Es ist aber unmöglich, alles Calcium auf diese Weise zu entfernen.

Die Darstellung des Dicalciumphosphates (Rubrik 3 und 4 der Tabelle) ist ja schon lange bekannt und technisch durchführbar. Die Neutralisation erfolgt mit Kalkmilch bzw. Calciumcarbonat, oder unter Verzicht auf Calciumsalze mit Alkalibasen oder Ammoniak. Erwähnenswert sind zwei neuere Verfahren, die die Darstellungsweise des Präzipitates verbessern und die zu hochwertigen Produkten führen. Das eine von F. C. und F. Palazzo¹¹²⁾ beruht auf der Neutralisation mit 10–15prozentigem Alkalihydroxyd, wobei die Temperatur von 35° nicht überschritten werden soll, und nachheriger Trocknung des dekantierten Niederschlages im Vakuum bei 50 – 60° . Auf diese Weise soll ein Produkt erhalten werden mit 40–43 % P_2O_5 . Das andere Verfahren stammt von der I. G.¹¹³⁾. Es beruht darauf, daß das CaHPO_4 in zwei Stufen gefällt wird, und zwar zuerst kalt, und dann bei 60° . Dem Fällungsmittel (Kalkmilch oder Calciumcarbonataufschlammung) werden leicht lösliche Calciumsalze (wie Chlorid oder Nitrat) zugegeben. Durch diese Behandlungsweise erhält man ein hochwertiges Produkt, das bei Verwendung hochprozentiger Rohphosphate bis zu 50 % citratlöslicher Phosphorsäure enthält. So kann man fast die ganze Phosphorsäure in assimilierbare Form überführen. Die

Mutterlaugen können auf Nitratdünger weiter verarbeitet werden. Ein Präzipitat von gleichbleibender Zitratlöslichkeit erhält man nach einem Verfahren der I. G.¹¹⁴⁾ durch Auswaschen des Niederschlages mit einer gesättigten CaHPO_4 -Lösung bei $\text{pH} = 4$ oder etwas darunter. Die gewünschte Lösung wird durch Behandeln von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ mit Wasser erhalten.

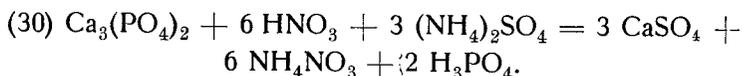
Statt mit Kalk zu fällen, kann man auch mit Magnesiumsalzen das Magnesiumphosphat darstellen und dieses direkt als Düngemittel verwenden. Es gibt eine Reihe von Verfahren, die diesen Weg beschritten haben. Allerdings sind die Meinungen über die Anwendungsmöglichkeiten des Magnesiumphosphates als Düngemittel noch geteilt¹¹⁵⁾. Magnesiumsalze sollen auch eine stimulierende Wirkung auf die Pflanzen ausüben.

Andere Patente beschreiben die Fällung der Phosphorsäure in Form von Schwermetallsalzen (Rubrik 5 der Tabelle), mit nachfolgender Wiedergewinnung des Fällungsmittels. Es sollen hier zwei von diesen Verfahren erwähnt werden. Das erste beruht auf der Fällung der Phosphorsäure mit CuO ¹¹⁶⁾. Dadurch wird die Phosphorsäure in eine unlösliche Verbindung übergeführt. Diese wird dann mit Ammoniak behandelt und mit KOH oder Kaliumcarbonat erhitzt, so daß das Ammoniak entweicht und das CuO ausfällt. Aus der Mutterlauge wird Kaliumphosphat gewonnen. Das zweite Verfahren¹¹⁷⁾ beruht auf der Fällung der Phosphorsäure als Ammon-Eisen-Doppelphosphat und Verarbeitung desselben auf Ammonphosphat, unter Regenerierung des Eisenoxyds.

Die letzte Gruppe (Rubrik 6 der Tabelle) bilden die Verfahren, die auf der Fällung unlöslicher Calciumsalze beruhen. In diesem Falle bleibt die Phosphorsäure in Lösung neben den Säuren, die zum Aufschluß und zur Fällung (Ueberschuß) benutzt wurden. Diese Mutterlaugen können dann in verschiedener Weise auf Phosphate bzw. Mischdünger verarbeitet werden. Es wurde vorgeschlagen, das Calcium in Form von Sulfat, Oxalat oder Fluorid zu fällen. Verschiedene Patente schützen auch die Regenerierung der Säure aus solchen Niederschlägen. Bei Verwendung der Kalium- oder Ammoniumsalze kann man aus den Mutterlaugen direkt Mischdünger gewinnen. Alle diese Verfahren sind umständlich und erfordern einen aus mehreren Operationen bestehenden Arbeitsgang. Es wurde daher versucht, die Arbeitsweise zu ver-

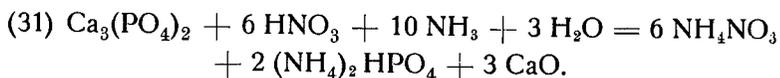
einfachen und man hat verschiedene Vorschläge in dieser Richtung gemacht. Es sollen hier zwei davon etwas näher besprochen werden, da sie am aussichtsreichsten erscheinen und auch gewisse technische Erfolge aufweisen.

Von den Verfahren, bei denen das Calcium in Form von Gips abgeschieden wird, steht das von F. G. Liljenroth empfohlene an erster Stelle. Dieses Verfahren ist sehr modifikationsfähig und wurde von der Dorr Co. nach ihrer Dekantationsmethode gearbeitet. Es ist allgemein unter dem Namen des Dorr-Liljenroth-Nitrophosverfahren bekannt. Das Rohphosphat wird kontinuierlich mit Salpetersäure behandelt und aus der entstehenden Nitratlösung das Calcium mit Ammonsulfat als Gips gefällt:



Die vom Gips abgetrennte Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert und so ein Produkt mit 65 % Ammonnitrat und 35 % Diammonphosphat erhalten. Es enthält 29,5 % N (davon 11,25 % als Nitrat-, der Rest als Ammoniakstickstoff) und 17,5 % P_2O_5 in wasserlöslicher Form. Der Gips wird mit Ammoncarbonat in Calciumcarbonat und Ammonsulfat in bekannter Weise übergeführt, das Ammonsulfat geht in die Fabrikation zurück. Der Calciumcarbonatschlamm wird weiter wie in dem Dorr-Liljenroth-Ammonphosverfahren (Gleichungen 14 und 15, Seite 22) verarbeitet.

Diesen Zyclus könnte man, was analog auch für das Ammonphosverfahren gilt, in folgender Weise abändern: der Calciumcarbonatschlamm wird nach dem Auswaschen gebrannt. Dadurch entstehen CaO und CO_2 , letztere geht in die Fabrikation zurück. Aus diesen Reaktionen ergibt sich eine summarische Bruttogleichung:

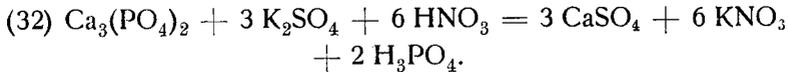


Auf diese Art würden alle eingeführten Reaktionsteilnehmer in verwendbare Form übergeführt. Das einzige Abfallprodukt ist Kalk, und auch diesen kann man in irgend einer Weise verwerten.

Statt mit Ammonsulfat kann man mit anderen löslichen Sulfaten arbeiten, z. B. Kaliumsulfat. Die Eleganz des Verfahrens

würde aber dadurch leiden, da die Gipsregenerierung nicht mehr durchführbar wäre.

Die Chemieverfahren G. m. b. H.¹¹⁸⁾ hat einen Weg gefunden, um diese Reaktion mit Kaliumsulfat technisch durchzuführen:



Bei dieser Reaktion bilden sich Doppelsalze, wie der Syngenit $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und das Kalium-penta-Calciumsulfat $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dadurch entstehen Kaliverluste. Um die Verwendung des teuren Kaliumsulfates zu umgehen, verwendet man Sylvinit als Rohmaterial. Es wird unter Kombination mit Solvay-Soda-Verfahren in einem geschlossenen Kreisprozeß gearbeitet, wobei Sylvinit, Salpetersäure, Ammoniak, Kohlensäure und Rohphosphat als Ausgangsmaterialien verbraucht werden und Kaliumnitrat, Phosphorsäure, Soda und Ammonchlorid entstehen. Das Ammoniak kann auch, so wie in den Sodafabriken üblich ist, zurückgewonnen werden. So entsteht statt des Ammonchlorids Calciumchlorid als Endprodukt.

Dadurch sind aber die Möglichkeiten der weiteren Verarbeitung der nach Gleichung (29) erhaltenen Lösungen noch nicht erschöpft. Man kann diese Lösungen z. B. zum Aufschluß der jungvulkanischen Gesteine, wie Leucite u. s. w. verwenden und erhält so K-P-N-Volldünger bei eventueller Verwendung der anfallenden Tonerde.

Der Aufschluß nach der Gleichung (27) ist nicht ohne weiteres durchführbar. Im experimentellen Teil wird näher darauf eingegangen werden.

Dem Aufschluß bis zu Monocalciumphosphat entspricht die Gleichung (28). Bei der Berechnung der zum Aufschluß notwendigen Säuremenge muß berücksichtigt werden, daß im Rohphosphat neben dem Tricalciumphosphat noch andere Salze vorhanden sind. Auch die anwesenden organischen Substanzen verursachen durch Reduktion Salpetersäureverluste.

Bei diesem Vorgang erhält man Produkte, die dem Superphosphat analog sind, aber statt des unwirksamen Gipsballastes Calciumnitrat enthalten, das durch seinen Stickstoffgehalt einen

Pflanzennährstoff darstellt. Theoretisch könnte man auf diese Weise Produkte erhalten mit bis zu 17 % löslicher Phosphorsäure und 8 % Nitratstickstoff, wenn man die mit der Salpetersäure eingeführte Wassermenge mitberücksichtigt. Der Gehalt an Calciumnitrat bedingt aber starke Hygroskopizität dieser Erzeugnisse, welche weder lagerbeständig noch streufähig sind¹¹⁹). Von verschiedenen Seiten¹²⁰) wird angegeben, daß man auf diese Weise keine brauchbaren Ergebnisse erzielen kann.

Bei diesem Aufschluß entstehen unter starkem Schäumen und bei großer Wärmeentwicklung Produkte, die nach einiger Zeit, je nach der Konzentration der angewandten Säure, fest und oft sehr hart werden. Unterhalb einer gewissen Konzentration erhält man Produkte, die flüssig bleiben und die man künstlich trocknen muß. Diese Trocknung jedoch erhöht die Stickstoffverluste und hat einen Rückgang der Löslichkeit der Phosphorsäure zur Folge. In einer Reihe von Patenten haben E. Lüscher und Lonza A. G.¹²¹) verschiedene Trocknungsverfahren beschrieben.

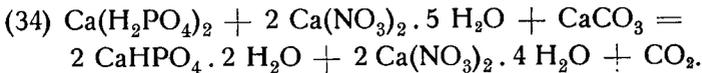
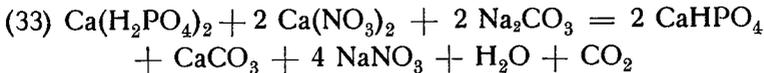
Für die landwirtschaftliche Anwendung solcher Produkte ist das Verhältnis $P_2O_5 : N = \text{ca. } 15 : 7$ nicht besonders günstig. Dazu kommt noch, daß das Nitratjon vom Boden leichter aufgenommen wird als das Phosphatjon. Auf diese Weise entsteht ein Kalküberschuß und es bildet sich Tricalciumphosphat. Aus allen diesen Gründen, technische und wirtschaftliche Schwierigkeiten, schlechte Beschaffenheit, schwierige und beschränkte Anwendungsmöglichkeiten, konnten diese Erzeugnisse sich nicht durchsetzen. Man versuchte nun auf verschiedene Weise diese Nachteile zu beseitigen, um die durch den salpetersauren Aufschluß erhaltenen Produkte doch zu verwerten. Eine große Anzahl von Patenten behandelt diese Frage, ohne jedoch zu einer endgültigen Lösung zu gelangen. In neuester Zeit scheint die Lonza A. G. doch eine Lösung gefunden zu haben¹²²). Sie hat einen Artikel auf den Markt gebracht, der sich angeblich in kurzer Zeit gut eingeführt hat. Es handelt sich um das „Nitrophosphat Lonza“ (Phosphatsalpeter), das 16—17 % Phosphorsäure (davon ca. 90 % wasserlöslich) und 7—8 % Nitratstickstoff enthält.

Von den verschiedenen Vorschlägen zur Beseitigung der Hygroskopizität der durch den salpetersauren Aufschluß erzeugten Produkte sollen einige hier kurz besprochen werden. Man be-

rechnet die Wassermenge so, daß bestimmte Calciumnitrathydrate entstehen. Ein anderes Patent¹²³⁾ beschreibt die Darstellung angeblich streufähiger und lagerbeständiger Nitrophosphate durch Zugabe eines Alkalisalzes in solcher Menge, daß auf 5 Mol Calciumnitrat mindestens 1 Mol dieses Alkalisalzes und dabei auf das vorhandene Calciumnitrat pro Mol höchstens 2 bis 3 Mol Kristallwasser entfallen. Es wurde auch vorgeschlagen¹²⁴⁾, das entstehende Calciumnitrat mit Ammoniak oder mit geeigneten Ammonsalzen in Ammonnitrat überzuführen. Das so entstandene Ammonnitrat wird durch Zugabe entsprechender Mengen Ammonsulfat in das Doppelsalz $(\text{NH}_4\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ übergeführt. Man hat auch vorgeschlagen, Doppelsalze mit Harnstoff herzustellen¹²⁵⁾. Nach einer weiteren Patentschrift¹²⁶⁾ erzielt man streufähige Aufschlüsse dadurch, daß man die Wassermenge der Rohprodukte niedriger bemißt, als dem Kristallwasser der Komponenten entspricht.

Man versuchte auch die Stickstoffverluste zu vermindern, indem man 0,5—2 % Harnstoff (bezogen auf aufgeschlossenen Nitrophosphat) zugibt¹²⁷⁾. Da ein Teil der Stickstoffverluste auf die reduzierende Wirkung der organischen Verunreinigungen der Rohphosphate zurückzuführen ist, wurde vorgeschlagen¹²⁸⁾, dieselben durch Glühen zu vernichten. Eine weitere Möglichkeit der Bekämpfung der Stickstoffverluste ist das Trocknen im Vakuum¹²⁹⁾, eventuell unter Zugabe von kalziniertem Calciumnitrat als Wasserbindungsmittel. Um die Stickstoffverluste beim Aufschluß zu vermeiden, schlägt J. Morgoles¹³⁰⁾ vor, Oxydationsmittel wie Calciumnitrat zu verwenden, welche die organischen Phosphatverunreinigungen oxydieren sollen.

Andere Modifikationen des salpetersauren Aufschluß bestehen in der Anwendung verschiedener Zusätze. So wurde vorgeschlagen, die Anwendung von Carbonaten, nach der Gleichung¹³¹⁾:

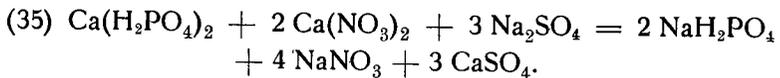


Von verschiedenen Seiten wurde vorgeschlagen, während des Aufschlusses oder aber auch nach dem erfolgten Aufschluß Schwe-

felsäure bzw. Sulfate zuzugeben, um auf diese Weise das hygroskopische Calciumnitrat in Gips überzuführen. Diese Verfahren haben den Nachteil, daß sie den unerwünschten Gipsballast einführen. Eine gewisse Bedeutung kommt der gleichzeitigen Anwendung der Salpeter- und Schwefelsäure zu, denn solche Mischsäure besitzt besondere Eigenschaften, die sich auch hier auswirken könnten. Erwähnungswert sind noch die Vorschläge, die Aufschlußprodukte durch Kombination mit weiteren Pflanzennährstoffen höherwertiger zu machen. Einen solchen Weg beschreitet Morgoles¹³²), der für die weitere Verarbeitung der Gemische von Calciumnitrat und Monocalciumphosphat folgende Variationen vorschlägt:

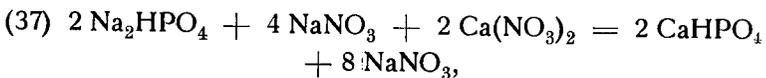
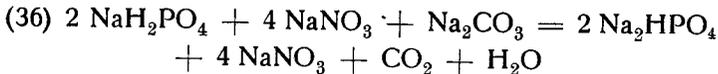
a) Fällung des CaHPO_4 aus den Lösungen dieser Gemische,

b) Entfernung des Calciums aus der Lösung mit Hilfe löslicher Sulfate:



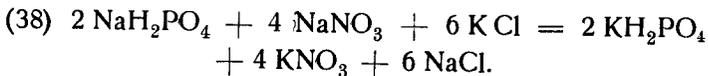
Aus der nach der letzten Gleichung erhaltenen Lösung kann man entweder

c) das Dinatriumphosphat darstellen und aus diesem wieder das Dicalciumphosphat fällen, gemäß der Gleichung:



wobei man Natronsalpeter als Nebenprodukt erhält, oder

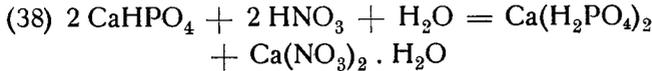
d) man kann diese Lösung auf einen Kali-Phosphat-Nitrat-Mischdünger verarbeiten, nach der Gleichung:



Die Lösung wird vom Kochsalz getrennt und man erhält nach dem Filtrieren und Trocknen ein Produkt mit 18 % P_2O_5 , 9 % N und 42 % K_2O . Zur Durchführung der letzten Reaktion ist es nicht notwendig, reines Kaliumchlorid zu verwenden, man kann

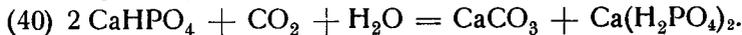
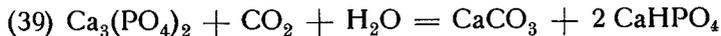
mit Kalirohsalzen, z. B. mit Sylvinit arbeiten, und erspart so das Raffinieren des Kalisalzes. Auch eine Reihe anderer Modifikationen der Verarbeitung der salpetersauren Aufschlüsse wurde vorgeschlagen.

Wenn man statt des Rohphosphates das Dicalciumphosphat zum Aufschluß verwendet, kann man nach Waeser¹³³), nach der Gleichung:



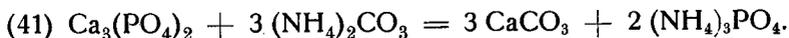
unter Mischen in einer Kugelmühle ein Produkt erhalten, das 34 % P_2O_5 und 6,5 % N enthält.

Außer den oben erwähnten Säuren hat man noch andere Säuren zum Phosphataufschluß vorgeschlagen, wie die Ueberchlorsäure, die durch Elektrolyse dargestellt wird, Schwefelwasserstoff, bezw. Sulfide, Fluorwasserstoff, Oxalsäure und schließlich die Kohlensäure. Dieser Aufschluß erfolgt nach den Gleichungen:



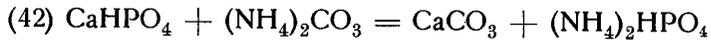
E. Müller und J. Knöffel¹³⁴) untersuchten die Einwirkung von CO_2 unter Druck auf Calciumphosphate. Von reinem Tricalciumphosphat löste sich nur 0,754 g P_2O_5 im Liter auf. Bei 0° und 60 Atm. wurden gelöst: von Knochenasche 0,589 g P_2O_5 , vom Rohphosphat 0,035, und bei 20° — von der Knochenasche 0,333 g und vom Rohphosphat 0,3 g P_2O_5 .

In Analogie zu der Umsetzung von Gips mit Ammoncarbonat, die praktisch große Bedeutung erlangt hat, hat man auch versucht, die folgende Reaktion technisch zu verwerten:



Diese Aufschlußmöglichkeit wäre sehr wirtschaftlich, da das Ammoniak in Form von Carbonat relativ billig ist und auch die CO_2 regeneriert werden könnte. Nach H. Daneel und K. W. Fröhlich (l. c. 38) sind die „Ergebnisse dieses Aufschlusses so schlecht“, daß es sich nicht einmal lohnt, sie zu veröffentlichen. Die Untersuchungen von L. Hackspill und D. Claude¹³⁵) zeigen, daß diese Reaktion mit Rohphosphat nicht durchführbar ist, hingegen in

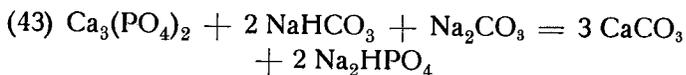
geringem Maße mit Superphosphaten. N. D. Pelich¹³⁶⁾ berichtet, daß das Tricalciumphosphat mit Ammoncarbonat leichter reagiert als mit Bicarbonat. Die Ausbeute ist nicht proportional der Carbonatkonzentration, jedoch wird die maximale Ausbeute um so schneller erreicht, je höher die Ammoncarbonatkonzentration ist. Dann nimmt die Ausbeute ab, wahrscheinlich infolge der Ausscheidung von Triammonphosphat. Ammoniak reagiert mit dem Tricalciumphosphat besser als das Bicarbonat, aber weniger gut als das Carbonat. Selbst konzentrierte Lösungen von Diammonphosphat bilden in Lösungen von 0,97 Mol NH₃-Konzentration kein Triammonphosphat, nur bei höheren Ammoniakkonzentrationen fällt das Triammonphosphat aus. Mit dem Dicalciumphosphat sind die Ausbeuten drei Mal größer als mit dem Tricalciumphosphat. C. Mückenberger (l. c. 105) untersuchte die Reaktion:

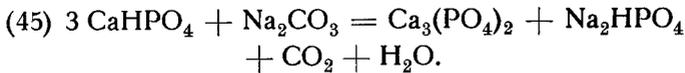
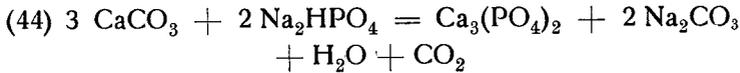


und fand, daß die Ausbeuten praktisch nicht brauchbar sind. Nach einer bestimmten Zeit stellen sich maximale Ausbeuten ein, die dann nach und nach geringer werden. Als Grund hierfür nimmt er die Bildung von Tricalciumphosphat aus Calciumcarbonat und Ammonphosphat an. Er stützt diese Ansicht auf die Untersuchung des Bodenkörpers. Es ist jedoch schwierig, die Ergebnisse der Bestimmung von P₂O₅ und CaO im Bodenkörper richtig auszuwerten, weil sich die Komponenten nicht in äquivalenten Mengen auflösen. Die Reaktion ist somit auch durch diese Untersuchung nicht aufgeklärt.

J. H. Blumenberg¹³⁷⁾ arbeitet mit CO₂ und NH₃ in Gasform und gibt an, daß man auch Ammoncarbonat anwenden kann. Er geht von einem fein gemahlten und gerösteten Rohphosphat aus und behandelt dieses mit den Gasen bei 50—70° unter 150 lbs Druck. Ein Ueberschuß an Ammoniak hemmt die Reaktion. Durch Regulierung der Gasmengen gelangt er zu primären oder sekundären Phosphaten.

Ueber die Umsetzung von Calciumphosphat mit Natriumcarbonat und -bicarbonat berichtet J. Pinnow¹³⁸⁾. Er gibt dafür folgende Gleichungen an:





Es erfolgt also immer eine Rückbildung von Tricalciumphosphat.

P. Jolibois und G. Chandron¹⁸⁹⁾ schließen das Phosphat mit einer wässrigen Bleichloridlösung auf. Es entsteht $\text{PbCl}_2 \cdot 3(\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{PbO})$, aus welchem die Phosphorsäure durch HNO_3 freigemacht wird. Mit Ammoniak bildet sich Ammonnitrat und -phosphat. Das Bleinitrat wird mit KCl in Bleichlorid und Kaliumnitrat übergeführt und das Calcium geht als CaCl_2 weg.

Es wurden noch andere Phosphataufschlüsse vorgeschlagen, so mit Chlor, Ammoniak, Hydroxyden u. a. m.

Diese Ausführungen über den Phosphataufschluß auf nassem Wege, die auch die Darstellungsweisen von Dicalciumphosphat und Magnesiumphosphat der Vollständigkeit halber enthalten, sind durch eine Uebersicht der einschlägigen Patentliteratur ergänzt.

III. Analytischer Teil.

A. Bestimmung der wasserlöslichen, zitratlöslichen und unlöslichen Phosphorsäure in einer Probe.

Obwohl für die Phosphatanalyse seit längerer Zeit Konventionenmethoden bestehen, sind sie doch nicht überall in Anwendung, und auch die Vorschriften in den Lehr- und Handbüchern weichen oft von einander ab. Um aber immer vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurden bei sämtlichen Untersuchungen die Analysen nach den Vorschriften von A. Suchier¹⁴⁰⁾ durchgeführt.

Im Laufe der Arbeit ergab sich die Notwendigkeit, die wasserlösliche, zitratlösliche und unlösliche Phosphorsäure in einer und derselben Probe zu bestimmen, um auf diese Weise Vergleichswerte zwischen den einzelnen Phosphorsäureformen zu erhalten. Die übliche Methode der getrennten Bestimmung wurde mit folgender Arbeitsweise verglichen:

10 g Substanz werden in einem $\frac{1}{2}$ -L-Stohmannkolben mit 400 ccm Wasser übergossen und $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Schüttelapparat bei 30—40 Umdrehungen/Minute geschüttelt. Nach dem Auffüllen bis zur Marke wird durchgeschüttelt und durch ein trockenes, phosphorfrees Filter in eine trockene Flasche filtriert. Im Filtrat wird die wasserlösliche Phosphorsäure bestimmt.

Das Filter, welches keine Flüssigkeit mehr enthalten darf, mit dem wasser-unlöslichen Teil wird in demselben Stohmannkolben mit 100 ccm Petermann'scher Zitratlösung so lange geschüttelt, bis es vollständig zerteilt ist. Man kann jetzt entweder 4 Stunden bei 40° stehen lassen, oder aber 15 Stunden bei Zimmertemperatur und 1 Stunde bei 40°. Der Kolben soll die ganze Zeit geschlossen sein. Während der Digestion im Wasserbade ist der Kolben etwa alle Viertelstunden zu schütteln. Statt dieser Digestion kann man 3 Stunden im Schüttelapparat schütteln, oder

15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lassen und 45 Minuten schütteln. Nach beendeter Einwirkung der Zitratlösung wird bis zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und durch ein trockenes phosphorfrees Filter in eine trockene Flasche filtriert. Im Filtrat wird die zitratlösliche Phosphorsäure bestimmt.

Nun wird das Filter mit dem zitratunlöslichen Teil in eine Porzellanschale gegeben und auch noch der Stohmannkolben quantitativ darein ausgespült. Das Filter muß, um keine Flüssigkeit zu enthalten, gut abtropfen gelassen werden. Die Flüssigkeit in der Porzellanschale wird eingeeengt, mit 150 cc Königswasser übergossen und zu Syrupdicke eingedampft. Der Rückstand wird mit 50 cc Wasser und 10 cc HNO_3 (Sp. Gew. 1,2) übergossen und etwa 1 Minute aufgeköcht. Darauf wird der Inhalt der Porzellanschale in einen Halb-Liter-Meßkolben gebracht, nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter in eine trockene Flasche filtriert. Im Filtrat wird die unlösliche Phosphorsäure bestimmt.

In der Tabelle I. wurden die nach dieser Arbeitsweise erhaltenen Werte verglichen mit denjenigen, die nach der alten Methode der getrennten Bestimmung der wasser- und zitratlöslichen und der Gesamtphosphorsäure erhalten wurden.

Die Methode, welche uns auch Suchier kürzlich empfahl⁽⁴¹⁾, gibt recht gute Vergleichszahlen für die wasserlösliche und zitratlösliche Phosphorsäure.

Tabelle I

% P_2O_5 (Mittelwerte aus je 2. Bestimmungen).

Subst.	getrennt bestimmt				in einer Probe bestimmt			
	H_2O Isl.	zitr. Isl.	unl.	Ges. (ber.)	H_2O Isl.	zitr. Isl.	unl. (ber.)	Ges.
Superphosphat	18.60	—	1.80	20.40	18.60	—	1.62	20.22
	17.49	—	2.51	20.00	17.49	—	2.38	19.87
	12.34	0.34	0.95	13.63	12.34	0.25	1.25	13.84
	15.62	0.27	1.21	17.10	15.62	0.32	1.05	16.99
	16.73	0.48	1.70	18.91	16.73	0.47	1.48	18.68
Präzipitat	0.08	38.42	2.22	40.72	0.08	38.61	1.93	40.62
	0.04	37.68	1.53	39.25	0.04	37.52	1.31	38.87

Subst.	getrennt bestimmt				in einer Probe bestimmt			
	H ₂ O Isl.	zitr. Isl.	unl.	Ges. (ber.)	H ₂ O Isl.	zitr. Isl.	unl. (ber.)	Ges.
Nitro- phos- phat	12.55	1.75	1.05	15.35	12.55	1.98	0.90	15.43
	11.37	2.20	0.49	14.06	11.37	1.95	0.71	14.03
	10.25	1.37	0.53	12.15	10.25	1.02	0.80	12.07
	12.89	0.28	1.63	14.80	12.89	0.31	1.95	14.75
	12.47	0.75	2.96	16.18	12.47	0.66	2.51	15.64
	15.71	0.71	0.79	17.21	15.71	0.89	0.88	17.48
	15.66	1.10	0.96	17.72	15.66	1.21	1.12	17.99
	16.81	1.24	0.90	18.95	16.81	1.56	0.70	19.07
	11.25	2.05	1.08	14.38	11.25	1.78	0.87	13.90

B. Kolorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure.

Die gravimetrischen Methoden der Phosphorsäurebestimmung sind ziemlich umständlich und erfordern viel Zeit. Deshalb hat man schon lange nach einer einfacheren und rascheren Methode gesucht. Man hat verschiedene maßanalytische und kolorimetrische Methoden vorgeschlagen, keine aber konnte eine allgemeine Aufnahme finden. Besonders die Düngemittelindustrie und die landwirtschaftlichen Versuchsstationen ziehen immer noch die gravimetrischen Methoden vor. In anderen Industrien, z. B. in der Aluminiumindustrie, fanden die kolorimetrischen Bestimmungsmethoden eine gewisse Aufnahme. Die am meisten verwendete Methode ist diejenige von Denigès¹⁴²), die die reduzierende Wirkung von SnCl₂ auf Molybdänblau benutzt. Alle diese Methoden haben den Nachteil, daß die Farbintensität sich ändert, man muß also das „Intensitäts-Maximum“ der Färbung treffen, der Verlauf der Farbänderung ist außerdem noch von der Konzentration an P₂O₅ abhängig. Die Vergleichslösungen sind nicht haltbar, man muß sie immer wieder frisch bereiten.

Sch. R. Zinzadze¹⁴³) hat eine Methode ausgearbeitet, welche diese Nachteile nicht besitzt. Sie dient sowohl für die As₂O₅-, wie für die P₂O₅-Bestimmung. Wenn es sich also, wie in diesem Falle, um die Phosphorsäurebestimmung handelt, muß darauf geachtet

werden, daß die zu untersuchenden Substanzen bzw. angewandte Reagentien keinen Arsen enthalten. Der Verfasser gibt zwar eine Vorschrift für die Phosphorsäurebestimmung in Anwesenheit von Arsen an, es ist aber einfacher, wenigstens bei den Phosphatanalysen, in Abwesenheit von Arsen zu arbeiten.

Die Methode verwendet als Grundreagens eine besonders hergestellte Schwefelsäurelösung von chemisch reinem Molybdänblau, die von Schering-Kahlbaum bezogen oder selbst hergestellt werden kann. Dieses Reagens ist blau gefärbt, bei Abwesenheit von P_2O_5 entfärbt es sich beim Verdünnen mit Wasser. Bei Anwesenheit von P_2O_5 (bzw. As_2O_5) erscheint die Farbe wieder und ist innerhalb der Grenzen 0,001—1 mg je 100 ccm dem P_2O_5 - (bzw. As_2O_5 -) Gehalt genau proportional. Das Reagens ist sehr haltbar und die mit P_2O_5 erzeugte blaue Farbe bleibt 7—10 Tage unverändert, wenn man die Lösungen in gut verschlossenen Gefäßen im Dunkeln aufbewahrt.

Zur Herstellung von Vergleichslösungen werden 1,9167 g reinstes, primäres Kaliumphosphat („zu Enzymstudien nach Sörensen“ von Kahlbaum) genau abgewogen und in 1000 ccm dest. Wasser gelöst. Aus dieser Stammlösung, die 1 mg P_2O_5 im ccm enthält, werden die erforderlichen verdünnten Lösungen bereitet.

Die Ausführung der Bestimmung erfolgt in folgender Weise: 1—10 ccm der zu untersuchenden Lösung (bzw. Vergleichslösung), die 1—0,1 mg P_2O_5 enthalten sollen, werden in einen 100 ccm-Kolben gegeben, dann setzt man 1,4 ccm Molybdänblaulösung und 80—90 ccm kochendes Wasser zu und schüttelt um. Nach 20—30 Minuten erreicht die Färbung ihr Maximum. Nach dem Abkühlen wird mit kaltem Wasser auf 100 ccm gebracht und kolorimetriert.

Da der Säuregrad einen Einfluß auf die Intensität der Färbung besitzt, müssen die Lösungen auf die gewünschte Azidität gebracht werden, man neutralisiert also mit 1prozentiger NaOH (bzw. H_2SO_4) unter Verwendung von β -Dinitrophenol - 1,2,6, (Umschlagspunkt bei $p_H = 2,2 - 4,0$) als Indikator. Diese Neutralisation erfolgt selbstverständlich vor der Zugabe der Molybdänblaulösung.

Diese Methode wurde noch nicht allgemein aufgenommen und es liegen nur wenige Urteile von anderer Seite vor. W. D.

Treadwell und J. Hartnagel¹⁴⁴) haben sie bei der Phosphorbestimmung in Aluminium mit gutem Erfolge benützt. Es war also angezeigt, diese kolorimetrische Bestimmungsweise mit den üblichen gravimetrischen Methoden zu vergleichen und ihre Eignung für die Düngemittelanalyse zu prüfen.

Zinzadze selbst hat schon seine Methode für diesen Zweck angewandt, wobei er bemerkt, daß die Beimengungen (mit Ausnahme von As), die bei solchen Analysen vorkommen, nicht stören können, wenn sie nicht in Form niederwertiger Oxyde anwesend sind. Zur Oxydation derselben wird vor der Bestimmung tropfenweise $n/_{100}$ - KMnO_4 bis zum Auftreten einer schwach rosa-roten Färbung zugesetzt. Bei der Bestimmung der zitratlöslichen Phosphorsäure muß darauf geachtet werden, daß die kolorimetrisch zu bestimmende Lösung nicht mehr als 10 mg Zitronensäure pro 100 cc enthält, da sonst die Intensität der Färbung beeinflußt wird.

In der Tabelle II. werden die gravimetrischen und kolorimetrischen Bestimmungen verglichen. Die Phosphatlösungen wurden in beiden Fällen in derselben Weise (vgl. Suchier, l. c. 14) bereitet. Je nach dem P_2O_5 -Gehalt der Lösungen wurden diese für die kolorimetrische Bestimmung verdünnt.

Tabelle II

g P_2O_5

Substanz	kolorimetrisch		gravimetrisch	
	einzeln	Mittel	einzeln	Mittel
Superphosphat	0.2662	0.2681	0.2661	0.2663
	0.2700		0.2655	
	0.2769	0.2785	0.2756	0.2768
	0.2801		0.2780	
	0.1712	0.1718	0.1743	0.1725
	0.1724		0.1707	
	0.1904	0.1889	0.1856	0.1860
	0.1875		0.1889	
Nitrophosphat	0.1301	0.1265	0.1264	0.1250
	0.1229		0.1236	
	0.1428	0.1449	0.1472	0.1502
	0.1470		0.1532	

Substanz	kolorimetrisch		gravimetrisch	
	einzel	Mittel	einzel	Mittel
Nitro- phosphat	0.1219	0.1255	0.1180	0.1215
	0.1282		0.1250	
	0.1562	0.1587	0.1561	0.1543
	0.1613		0.1525	
Präzipi- tat	0.1161	0.1150	0.1140	0.1141
	0.1139		0.1142	
	0.1184	0.1161	0.1198	0.1185
	0.1139		0.1172	
	0.1245	0.1264	0.1225	0.1221
	0.1282		0.1217	

IV. Untersuchung über die Einwirkung einiger Säuren auf Rohphosphate.

A. Die Einwirkung der Salpetersäure.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Tricalciumphosphat entstehen Di- und Monocalciumphosphat und freie Phosphorsäure (S. 27). In welcher Menge jeder dieser drei Stoffe entsteht und unter welchen Bedingungen Gleichgewichtszustände sich einstellen, wurde bis jetzt nicht untersucht. Da es sich in der vorliegenden Arbeit um die technischen Möglichkeiten des salpetersauren Aufschlusses handelt, wurden die Untersuchungen mit Rohphosphaten durchgeführt. Inzwischen sind entsprechende Untersuchungen mit reinem Tricalciumphosphat begonnen worden. Das Reaktionsprodukt ist eine breiige bis feste Masse. Um dieselbe zu untersuchen, muß man sie in Wasser lösen, dabei werden aber die Gleichgewichte stark verschoben, so daß man nicht ohne weiteres auf die Zusammensetzung der festen Aufschlußmassen aus der Analyse der wässrigen Auszüge schließen kann. Jedenfalls aber ergeben diese Analysen gewisse Anhaltspunkte und ermöglichen vergleichende Betrachtungen.

Die wässrigen Lösungen enthalten nebeneinander Nitrat-, Calcium- und die drei Phosphationen, außerdem die löslichen oder durch die Säurewirkung löslich gemachten Verunreinigungen des Phosphates. Die P_2O_5 -Bestimmung in diesen Lösungen gibt die sogenannte wasserlösliche Phosphorsäure an, die für die technische Beurteilung der Aufschlußprodukte als Düngemittel wichtig ist. Aus dem p_H -Wert der Lösung kann man auf die Anwesenheit freier Phosphor- bzw. Salpetersäure schließen. Eine genaue Bestimmung dieser freien Säuren ist bei den hier in Frage kommenden Konzentrationen nicht möglich. Außerdem spielt die Hydrolyse des Monocalciumphosphates eine große Rolle, die dabei ent-

stehende Phosphorsäure wirkt auf das Calciumnitrat und es stellt sich schließlich ein Gleichgewicht ein, das durch die Wasserstoffionenkonzentration charakterisiert wird. Ueber den Einfluß des Calciumnitrates auf die Hydrolyse des Monocalciumphosphates beschäftigte sich im hiesigen Laboratorium Herr E. Barman¹⁴⁵). Er stellte in seinen Untersuchungen fest, daß die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Zugabe eine große Erhöhung der Azidität verursacht, z. B. bewirkt bei einer Lösung von 1 g $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ in 20 cc Wasser der Zusatz einer äquivalenten Menge $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ eine Erniedrigung des p_{H} -Wertes von 2,4 auf 2,2, und ein Zusatz von 2 Mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ auf $p_{\text{H}} = 2,1$, und von 4 Mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ auf $p_{\text{H}} = 1,85$. Bei größeren Verdünnungen sind diese Verschiebungen etwas größer, z. B. bei einer Konzentration von 1 g $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ in 500 cc Lösung sinken die entsprechenden p_{H} -Werte von 2,9 auf 2,6 bzw. 2,3. Die Azidität der wässrigen Auszüge ist somit von der Menge des anwesenden Calciumnitrates abhängig. Man ersieht daraus, daß zur Feststellung der Verteilung der gesamten in Lösung vorhandenen P_2O_5 -Menge auf das Monocalciumphosphat und die freie Phosphorsäure die genaue Kenntnis der hier sich abspielenden Reaktionen und der Jonengleichgewichte erforderlich ist. Bei der Einwirkung von Wasser auf Gemische von Mono- und Dicalciumphosphate geht mehr P_2O_5 in Lösung, als den Löslichkeiten dieser Salze entspricht. Bei Mono- und Tricalciumphosphatgemischen geht die Wasserlöslichkeit zurück, es bildet sich das Dicalciumphosphat, das nur noch zitratlöslich ist. Da diese Verhältnisse noch nicht ausreichend quantitativ geklärt sind und da höchstwahrscheinlich auch die Verunreinigungen einen Einfluß haben, so ergibt sich, daß die Bestimmung der wasserlöslichen, zitratlöslichen und unlöslichen Phosphorsäure nichts Genaueres darüber aussagen kann, wieviel Mono-, Di- bzw. Tricalciumphosphat und freier Phosphorsäure in den Aufschlußmassen vorhanden ist. Darum beschränken sich die weiteren Untersuchungen auf die Frage, wieviel Phosphorsäure bei der Behandlung mit Salpetersäure in wasser- und zitratlösliche Form übergeführt wurde. Es wurde der Einfluß der Säuremenge und Säurekonzentration untersucht, ferner das Verhalten der Aufschlußmassen beim Trocknen. In den wässrigen Auszügen wurde die Wasserstoffionenkonzentration und der Stickstoffgehalt bestimmt.

Die Arbeitsweise war die folgende: ca. 5 g Rohphosphat wurden in einer Porzellanschale mit Salpetersäure übergossen, etwa 5 Minuten gut mit einem Glasstab gemischt und nach 20 Minuten gewogen, um die Gewichtsänderung bei der Reaktion festzustellen. In den ersten drei Stunden wurde alle 10—15 Minuten, dann noch jede Stunde gut durchgerührt. Die Aufschlußmassen wurden von Zeit zu Zeit gewogen und nach 24 Stunden in ein Stohmannkolben gespült und wie auf S. 38—39 beschrieben, weiter verarbeitet.

Alle Versuche wurden mit demselben Rohphosphat durchgeführt, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Um die Unterschiede feststellen zu können, wurde in einer besonderen Versuchsreihe auch mit einem anderen Rohphosphat gearbeitet.

Bei den folgenden Versuchen wurde ein Florida-Hardrock-Phosphat verwendet von der Zusammensetzung:

H ₂ O	0,8 %
P ₂ O ₅	34,2 %
SiO ₂	3,8 %
SO ₃	0,8 %
CO ₂	1,9 %
F	3,2 %
CaO	50,0 %
Fe ₂ O ₃ } Al ₂ O ₃ }	3,2 %
	<hr/> 97,9 %

Den Rest bilden organische Substanzen. Dieses Phosphat hatte ein Glühverlust von 3 %.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure findet starke Erwärmung und Schaumbildung statt, die sehr von der Säurekonzentration abhängig ist. Je höher die Konzentration, umso größer die Erwärmung und die Schaumbildung. Bei höherer Säurekonzentration verläuft die Reaktion schneller, sie ist nach etwa 20 Minuten beendet. Beim Arbeiten mit verdünnter Säure sieht man noch nach Stunden eine schwache Blasenentwicklung, ein Zeichen dafür, daß der Aufschlußvorgang noch nicht beendet ist. Je nach den Versuchsbedingungen werden die Aufschlußmassen fest (mehr

oder weniger hart), dickflüssig, oder es bilden sich zwei getrennte Schichten, die sich erst durch längeres Mischen in ein homogenes Gemenge überführen lassen.

Jeder Versuch wurde wenigstens drei Mal wiederholt, um Zufallsergebnisse möglichst auszuschalten.

Die Gewichtsveränderungen sind in der Tabelle III zusammengestellt. Es wurden hier die Durchschnittswerte aus je drei parallelen Versuchen angegeben. Die Gewichtsveränderungen wurden auf das Gesamtgewicht der angewandten Säure + Phosphatmenge berechnet. Die Gewichtsverluste sind hervorgerufen durch das Entweichen von CO_2 , HF (bezw. SiF_4), Stickoxyden und Wasserdampf. Die Gewichtszunahmen beruhen auf der Hygroskopizität der Produkte. Die Gewichtsänderungen sind stark von der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit abhängig. Es zeigte sich aber, daß gleichzeitig unter denselben Bedingungen durchgeführte Versuche verschiedene Gewichtsänderungen ergeben. Worauf diese Unterschiede zurückzuführen sind, ist noch nicht klar festgestellt worden.

Tabelle III

Gewichtsänderungen der salpetersauren Aufschlüsse
(Durchschnittswerte)

Nr.	Gesamtgewicht	Gewichtsänderungen				Totaländerung	
		n. 20 Min.	n. 2 St.	n. 6 St.	n. 24 St.	g	%
1—3	6.4	— 1.3	+ 0.4	—	—	— 0.9	— 15.62
4—6	7.0	— 0.9	—	—	—	— 0.9	— 12.83
7—9	7.6	— 1.4	+ 0.3	+ 0.2	— 0.3	— 1.2	— 15.79
10—12	8.2	+ 0.3	— 0.2	—	— 0.1	—	—
13—15	8.9	— 0.2	+ 0.4	+ 0.2	—	+ 0.4	+ 4.50
16—18	9.4	— 0.1	+ 0.3	—	+ 0.1	+ 0.3	+ 3.19
19—21	10.0	— 0.5	—	—	+ 0.7	+ 0.2	+ 2.00
22—24	10.6	+ 0.1	—	—	+ 0.5	+ 0.6	+ 5.66
25—27	11.2	—	+ 0.3	+ 0.2	+ 0.3	+ 0.8	+ 7.14
28—30	11.9	— 0.3	— 0.1	—	+ 0.5	+ 0.1	+ 0.89
31—33	12.6	—	+ 0.1	—	+ 0.5	+ 0.6	+ 4.76
34—36	13.1	+ 0.3	—	—	+ 0.1	+ 0.4	+ 3.06

Nr.	Gesamtgewicht	Gewichtsänderungen				Totaländerung	
		n. 20 Min.	n. 2 St.	n. 6 St.	n. 24 St.	g	%
37—39	13.7	+ 0.1	- 0.1	—	- 0.5	- 0.5	- 3.72
40—42	14.4	+ 0.2	- 0.1	—	- 0.4	- 0.3	- 2.09
43—45	15.3	- 0.3	- 0.1	+ 0.2	- 1.0	- 1.0	- 6.53
46—48	9.3	- 1.0	- 0.2	- 0.2	+ 0.1	- 1.3	- 13.98
49—51	12.2	- 0.5	- 0.2	- 0.3	- 0.2	- 1.2	- 9.84
52—55	15.1	- 1.3	- 0.1	- 0.3	- 0.4	- 2.1	- 13.91
56—58	10.4	+ 1.4	- 0.2	- 0.5	- 0.3	+ 0.4	+ 3.85
59—61	14.0	- 0.1	- 0.1	- 0.5	- 1.4	- 2.1	- 15.00
62—64	17.6	+ 0.2	- 0.2	- 0.5	- 1.5	- 2.0	- 11.37

Die Analysenergebnisse sind in den Tabellen IV—VII zusammengestellt. Für je drei parallele Versuche wurden Durchschnittswerte ermittelt und diese dann graphisch dargestellt, um die Zusammenhänge besser vergleichen zu können.

Es wurden Versuchsreihen mit Salpetersäure folgender Konzentrationen ausgeführt:

Sp. Gew.	Grad Baumé	HNO ₃ in 100 Gew. Teilen	g HNO ₃ in 1 ccm	g N in 1 ccm	Verwendet in Versuchen der Tabelle
1.380	39.8	61.27	0.846	0.188	IV.
1.330	35.8	52.37	0.697	0.156	V.
1.260	29.7	41.34	0.521	0.116	VI.

Die Wahl dieser Konzentrationen erfolgte aus folgenden Ueberlegungen:

1. Eine Säure von ca. 30⁰Bé entsteht direkt bei der Absorption in den älteren Anlagen. Die Verwendung einer verdünnteren Säure ist unzumutbar, da man erst Wasser zugeben müßte, um es dann wieder aus den Aufschlußprodukten zu entfernen.
2. Eine Säure von ca. 36⁰Bé ist ein gebräuchlicher Handelsartikel und jetzt leicht zugänglich, sie wird ohne weitere Konzentrierung bei modernen Anlagen erhalten.
3. Eine Säure von ca. 40⁰Bé wird bei der Druckabsorption gewonnen. Eine höhere Konzentration zu verwenden, schien nicht zweckmäßig, denn die zum Aufschluß notwendigen Mengen wären ziemlich klein gegenüber der Phosphatmenge, so daß die Durchführung der Reaktion und ein homo-

Tabelle IVAufschluss mit HNO₃ (sp. Gew. 1,380)

Durchschnittswerte

Nr.	cc Säure	g HNO ₃	g N			g P ₂ O ₅				P _H	N-Verlust		P ₂ O ₅ in % der Ges. P ₂ O ₅		
			angew.	gef.	Verl.	H ₂ O l.	zitrl. l.	unl.	Gesamt.		in g	in %	H ₂ O l.	zitrl. l.	unl.
1	1,0	0,846	0,1880	0,1701	0,0079	0,2985	—	1,4115	1,7100	3,90	0,0081	4,31	16,72	—	83,28
2				0,1721	0,0059	0,2800	—	1,4287	1,7087	3,90					
3				0,1775	0,0105	0,2793	—	1,4312	1,7105	3,90					
4	1,4	1,104	0,2632	0,2481	0,0151	0,4902	—	1,2187	1,7089	3,85	0,0136	5,17	28,81	—	71,19
5				0,2520	0,0112	0,4952	—	1,2154	1,7106	3,80					
6				0,2487	0,0145	0,4928	—	1,2189	1,7117	3,85					
7	1,9	1,607	0,3572	0,3354	0,0218	0,6204	0,0120	1,0772	1,7096	3,70	0,0211	5,91	36,66	0,70	62,64
8				0,3349	0,0223	0,6335	0,0120	1,0650	1,7105	3,70					
9				0,3380	0,0192	0,6266	0,0120	1,0707	1,7093	3,70					
10	2,3	1,946	0,4324	0,4109	0,0215	0,7512	0,0170	0,9426	1,7108	3,60	0,0206	4,81	43,67	1,01	55,32
11				0,4122	0,0202	0,7404	0,0175	0,9520	1,7099	3,60					
12				0,4123	0,0201	0,7492	0,0172	0,9440	1,7104	3,60					
13	2,7	2,284	0,5076	0,4860	0,0216	0,6182	0,0364	1,0546	1,7092	3,70	0,0230	4,53	48,68	1,79	49,63
14				0,4832	0,0244	0,9615	0,0303	0,7188	1,7106	3,60					
15				0,4846	0,0230	0,7465	0,0250	0,9383	1,7098	3,60					
16	3,2	2,707	0,6016	0,5892	0,0124	0,9400	0,0330	0,7359	1,7089	2,90	0,0254	4,22	58,79	2,02	39,29
17				0,5672	0,0334	1,1364	0,0210	0,5531	1,7105	2,80					
18				0,5712	0,0304	0,9396	0,0480	0,7230	1,7106	2,90					
19	3,6	3,046	0,6768	0,6549	0,0219	1,1163	0,0300	0,5639	1,7102	2,90	0,0251	3,71	66,25	1,57	32,18
20				0,6516	0,0252	1,1494	0,0236	0,5378	1,7108	2,90					
21				0,6486	0,0282	1,1311	0,0269	0,5508	1,7088	2,90					
22	4,1	3,469	0,7708	0,7560	0,0148	1,4928	0,0270	0,1898	1,7096	2,90	0,0288	3,74	87,94	1,52	10,54
23				0,7280	0,0428	1,5151	0,0260	0,1697	1,7108	2,90					
24				0,7420	0,0288	1,4887	0,0250	0,1966	1,7103	2,90					
25	4,5	3,807	0,8460	0,8260	0,0200	1,6000	0,0258	0,0850	1,7108	2,70	0,0305	3,65	93,53	1,72	4,75
26				0,8155	0,0305	1,5922	0,0335	0,0850	1,7107	2,70					
27				0,8050	0,0410	1,5985	0,0289	0,0732	1,7006	2,70					
28	5,0	4,230	0,9400	0,8904	0,0496	1,6448	—	0,0660	1,7108	2,60	0,0524	5,57	95,82	—	4,18
29				0,8820	0,0580	1,6351	—	0,0751	1,7102	2,60					
30				0,8904	0,0496	1,6351	—	0,0756	1,7107	2,60					
31	5,5	4,653	1,0340	0,9630	0,0710	1,6667	—	0,0437	1,7104	2,30	0,0736	7,12	96,50	—	3,50
32				0,9632	0,0708	1,6333	—	0,0763	1,7096	2,30					
33				1,0450	0,0790	1,6667	—	0,0602	1,7269	2,30					
34	5,9	4,981	1,1092	1,0007	0,1085	1,6733	—	0,0376	1,7109	1,90	0,1145	10,32	97,03	—	2,97
35				1,0162	0,0930	1,6447	—	0,0648	1,7095	1,90					
36				0,9772	0,1320	1,6600	—	0,0499	1,7099	1,90					
37	6,3	5,330	1,1844	1,0118	0,1726	1,6949	—	0,0156	1,7105	1,90	0,1701	14,37	98,29	—	1,71
38				1,0159	0,1685	1,6667	—	0,0432	1,7099	1,90					
39				1,0152	0,1692	1,6811	—	0,0295	1,7106	1,90					
40	6,8	5,753	1,2784	1,1024	0,1760	1,7000	—	0,0108	1,7108	1,85	0,1778	13,91	99,10	—	0,90
41				1,1002	0,1782	1,6800	—	0,0298	1,7098	1,90					
42				1,0992	0,1792	1,7046	—	0,0059	1,7105	1,80					
43	7,5	6,345	1,4150	1,2258	0,1892	1,7157	—	—	1,7157	1,70	0,1920	13,50	100,00	—	—
44				1,2210	0,1940	1,7098	—	—	1,7098	1,70					
45				1,2222	0,1928	1,7189	—	—	1,7189	1,70					

Tabelle VAufschluss mit HNO₃ (sp. Gew. 1,330)

46	3,3	2,284	0,5076	0,4708	0,0368	1,0101	0,0160	0,6844	1,7105	2,95	0,0323	6,36	58,60	0,93	41,47
47				0,4761	0,0315	0,9231	0,0240	0,7637	1,7108	2,95					
48				0,4790	0,0286	0,9231	0,0200	0,7673	1,7104	2,95					
49	5,5	3,8070	0,8460	0,7920	0,0540	1,5873	0,0230	0,0982	1,7085	2,70	0,0508	6,00	94,88	1,23	3,89
50				0,7988	0,0472	1,6667	0,0190	0,0252	1,7109	2,70					
51				0,7948	0,0512	1,6129	0,0210	0,0761	1,7100	2,70					
52	6,1	5,330	1,1844	1,0444	0,1400	1,5385	—	0,1592	1,6977	2,00	0,1470	12,41	88,64	—	11,36
53				1,0336	0,1508	1,5625	—	0,1482	1,7107	2,00					
54				1,0299	0,1545	1,4706	—	0,2359	1,7065	2,00					
55				1,0417	0,1427	1,4934	—	0,2148	1,7082	2,00					

Tabelle VIAufschluss mit HNO₃ (sp. Gew. 1,260)

56	4,4	2,284	0,5076	0,4756	0,0320	1,0526	0,0140	0,6429	1,7095	3,00	0,0260	5,12	60,95	0,90	38,15
57				0,4825	0,0251	1,0323	0,0170	0,6615	1,7108	3,00					
58				0,4867	0,0209	1,0422	0,0150	0,6530	1,7102	3,00					
59	7,3	3,8070	0,8460	0,7118	0,0342	1,5625	0,0170	0,1291	1,7086	2,40	0,0368	4,35	92,89	0,96	6,15
60				0,7082	0,0378	1,6129	0,0160	0,0817	1,7106	2,40					
61				0,7076	0,0384	1,5905	0,0160	0,1049	1,7114	2,40					
62	10,2	5,330	1,1844	1,1417	0,0427	1,4693	—	0,2406	1,7099	1,80	0,0430	3,63	85,76	—	14,24
63				1,1433	0,0411	1,4620	—	0,2450	1,7070	1,80					
64				1,1392	0,0452	1,4659	—	0,2446	1,7105	1,80					

genes Vermischen Schwierigkeiten bereiten würde. Außerdem zersetzt sich die Salpetersäure leicht in höheren Konzentrationen, so daß auch größere Stickstoffverluste auftreten.

Um die Abhängigkeit des Aufschlusses von der Säuremenge zu untersuchen, kamen bei der Säure vom spez. Gewicht 1,380 folgende Mengen zur Verwendung: 1. die zur Zersetzung der in den Rohphosphaten vorhandenen Salze flüchtiger Säuren notwendige Säuremenge, 2. dieselbe Menge $+ n \times \frac{1}{2}$ Mol HNO_3 bezogen auf 1 Mol $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, (wobei $n = 1, 2, 3, \dots$ bis 12), 3. die theoretisch zum Ersatz aller in den Rohphosphaten vorhandenen Anionen notwendige Säuremenge und schließlich 4. Säuremenge 3 $+ \text{ein Ueberschuß von } 10 \%$.

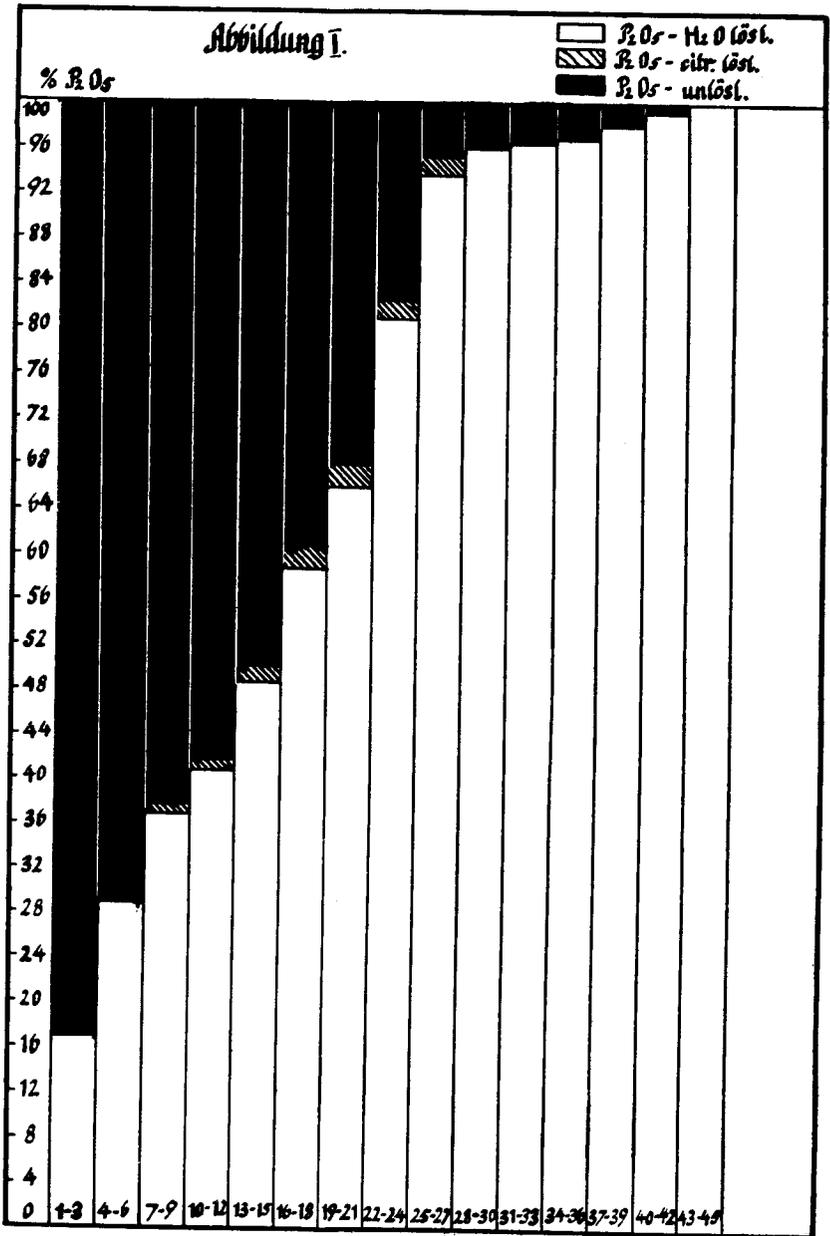
Bei den Säuren vom sp. Gew. 1,330 und 1,260 wurden nur die folgenden Säuremengen verwendet: 1. notwendige Menge für den Ersatz der flüchtigen Säuren $+ 2$ Mol HNO_3 , entsprechend der Monocalciumphosphatbildung (Versuche 49—51 und 59—61). 3. Dieselbe Menge $+ 2$ Mol HNO_3 , was der Bildung freier Phosphorsäure theoretisch entspricht (Versuche 52—55 und 62—64).

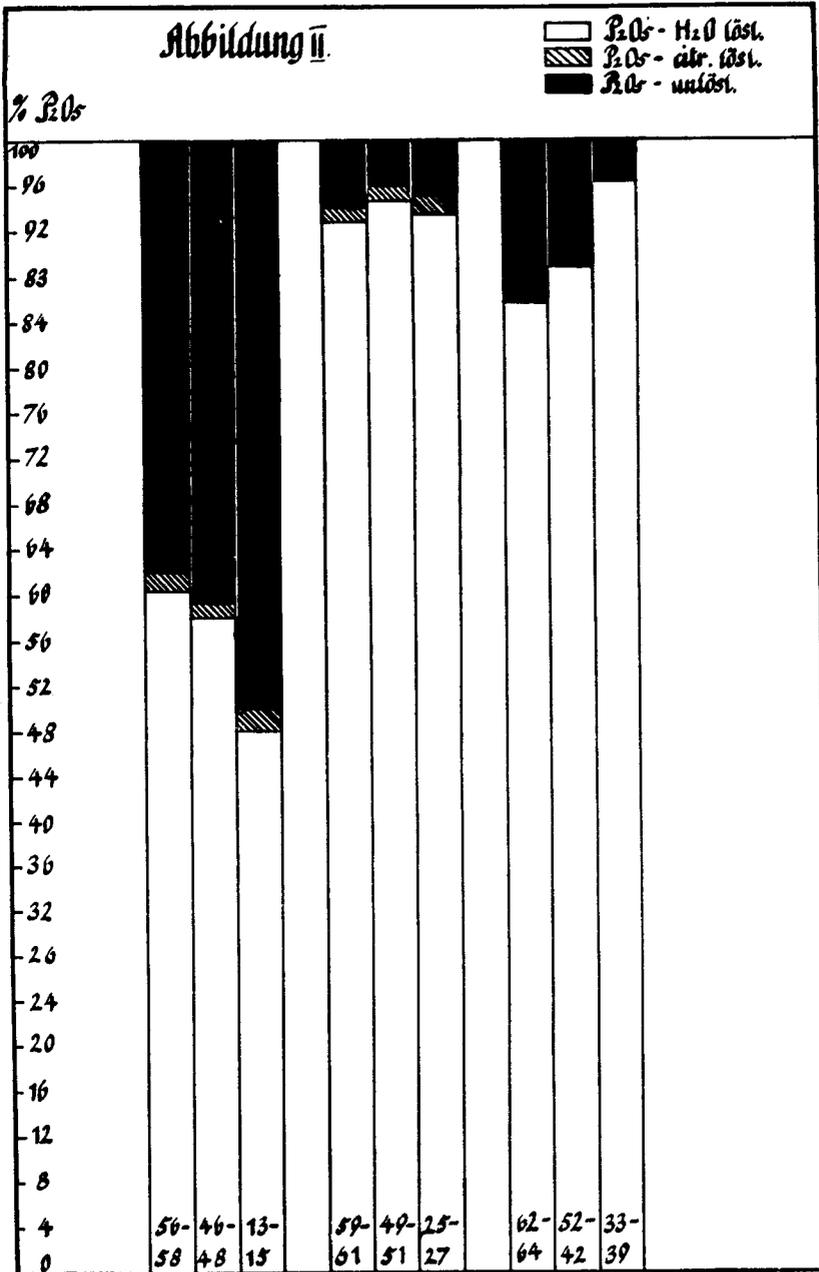
a) Der Umsatz.

In den Abbildungen I und II sind die bei den einzelnen Versuchen ermittelten Mengen unlöslicher, wasser- und zitratlöslicher Phosphorsäure dargestellt und zwar entspricht die Abbildung I der Tabelle IV. Abbildung II gibt die analogen Versuche mit allen drei Säurekonzentrationen an, um so einen Vergleich zu ermöglichen.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Rohphosphat bildet sich immer in überwiegender Menge die wasserlösliche Phosphorsäure. Das Dicalciumphosphat entsteht nur in ganz geringen Mengen, auch wenn die Säuremenge so bemessen ist, daß es sich stöchiometrisch bilden sollte. Die Salpetersäure reagiert also in diesem Falle nur mit der halben Menge des Tricalciumphosphates. Die Stufe des Dicalciumphosphates wird also übersprungen, die Bildung verhältnismäßig geringer Mengen dieses Salzes könnte auf sekundäre Vorgänge zurückzuführen sein. (Vergl. S. 45).

Die Werte für die wasserlösliche Phosphorsäure unterscheiden sich wenig von einander, so daß von einer Abhängigkeit des





Umsatzes von der Säurekonzentration nicht gesprochen werden kann. Bei dem Aufschluß mit der konzentrierteren Säure bildet sich etwas mehr zitratlösliche Phosphorsäure.

Die Versuche 1—10 zeigen, daß die Salpetersäure gleichzeitig auf das Phosphat und auf die Salze der flüchtigen Säuren einwirkt. In den Versuchen 1—3 sollte eigentlich keine wasserlösliche Phosphorsäure gebildet werden, da die Salpetersäuremenge eben für die Zerlegung der Carbonate und Fluoride berechnet würde. Diese Erscheinung könnte man dadurch erklären, daß bei dieser kleinen Säuremenge (1 ccm auf 5 g Phosphat) eine gleichmäßige Verteilung derselben auf die ganze Substanz nicht möglich ist und so lokal ein Säureüberschuß auch auf das Phosphat einwirken kann.

b) Die Azidität der wässrigen Auszüge.

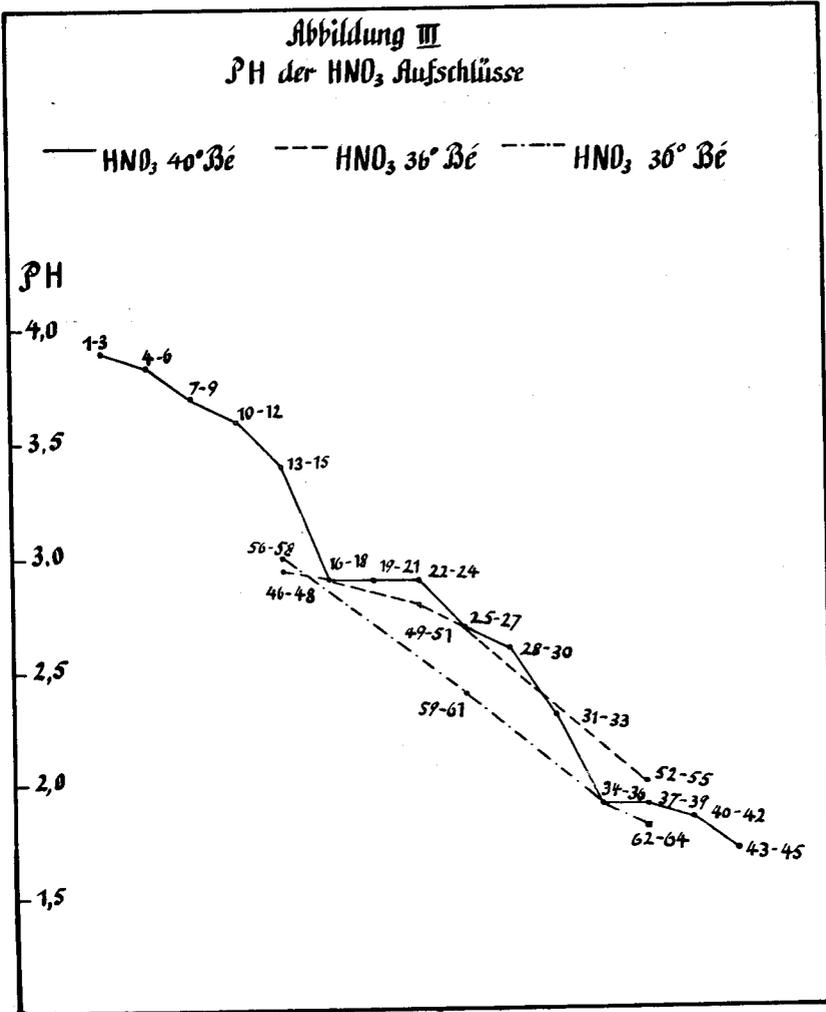
Die p_H -Werte wurden mit einem „Hellige-Komparator“ gemessen. Dieses Instrument besitzt Farbscheiben mit Intervallen von $p_H = 0,2$; man kann also die Werte ziemlich genau bis auf Unterschiede von 0,05 abschätzen. Schwierig zu bestimmen sind die Werte zwischen 2,8 und 3,0, da diese beiden Werte auf verschiedenen Farbscheiben liegen und man so nur die beiden Grenzwerte angeben kann.

Die p_H -Werte sind in der Abbildung III aufgetragen. Man ersieht daraus, daß die Wasserstoffionenkonzentration sich wenig ändert, solange noch die flüchtigen Säuren vorhanden sind. Dann aber fällt der Wasserstoffionenexponent plötzlich sehr stark, um weiter fast konstant zu bleiben bis zum Punkte, bei welchem die Bildung der freien Phosphorsäure beginnt.

Die Säurekonzentration scheint keinen großen Einfluß zu haben, die entsprechenden Werte liegen sehr nahe, nur in einem Falle (Versuche 25—27 bzw. 49—51 und 59—61) ist der p_H -Wert bei der verdünntesten Säure um 0,3 kleiner gegenüber den beiden anderen Konzentrationen.

c) Die Stickstoffverluste.

Der Stickstoff wurde stets durch Reduktion des Nitrates mit Dewarda'scher Legierung als Ammoniak bestimmt. Es wurden immer je zwei Bestimmungen durchgeführt.



Die Stickstoffverluste sind graphisch in der Abbildung IV dargestellt. Allgemein steigen die Stickstoffverluste mit zunehmender Säuremenge. Die Steigerung ist sehr gering bei der verdünntesten Säure, während bei den beiden anderen Säuren die Stickstoffverluste in dem Punkte, wo sich stöchiometrisch Monocalciumphosphat bilden soll, sehr stark zunehmen. Merkwürdig ist, daß bei den verdünnteren Säuren die Verluste anfangs größer sind als bei der konzentriertesten.

Die Stickstoffverluste, die durch Reduktion der Salpetersäure durch organische Verunreinigungen des Rohphosphates entstehen, sind nicht groß. In allen Versuchen müssen sie konstant bleiben, da bei gleichbleibender Phosphatmenge ja immer nur die Salpetersäuremenge variiert wurde. Diese Verlustquelle kann also an der großen Steigerung der Stickstoffverluste mit wachsender Säuremenge keinen Anteil haben. Die Stickstoffverluste müssen also zum größten Teil durch die eigentliche Aufschlußreaktion verursacht sein.

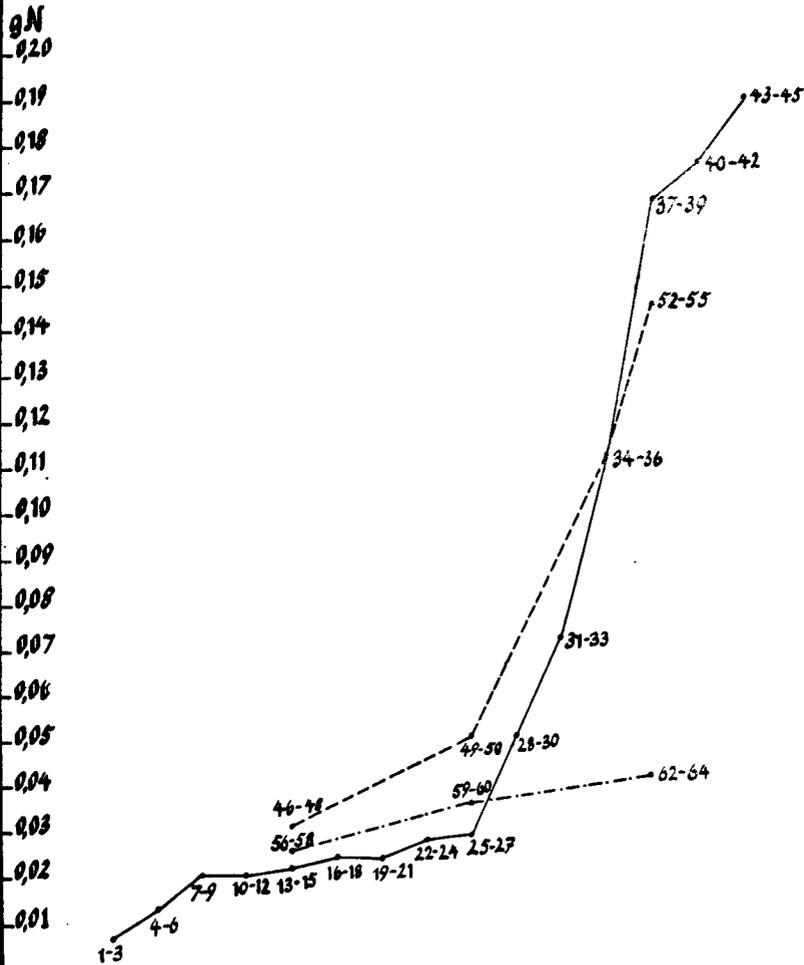
Wenn man die Stickstoffverluste mit der Menge der beim Aufschluß in lösliche Form übergeführten Phosphorsäure vergleicht, sieht man, daß der optimale Punkt bei den Versuchen 25—27, 49—51 und 59—61 liegt. Von diesem Punkt an steigen die Stickstoffverluste sehr stark, während sich die in Lösung übergegangene P_2O_5 -Menge nur wenig ändert.

d) Verhalten beim Trocknen.

Die bei dem salpetersauren Aufschluß erhaltenen Produkte müssen oft getrocknet werden. Es war also notwendig, die Veränderungen, die bei der Trocknung vorkommen, näher zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden je 5 g Phosphat, wie in den vorhergehenden Versuchen, mit Salpetersäure behandelt. Nach 4 Stunden, als die Reaktion schon beendet war, wurde auf dem Wasserbade zwecks Trocknung 1, 2, 3 oder 4 Stunden erhitzt und dann 16 Stunden stehen gelassen. Vor und nach der Trocknung wurde gewogen und schließlich die Proben analysiert. Auf diese Weise hat man die bei der Trocknung entstehenden Veränderungen in Intervallen von je 1 Stunde Trocknungsdauer erfaßt. Bei diesen Versuchen wurde die Salpetersäuremenge so berechnet,

Abbildung IV
N-Verluste bei HNO_3 Aufschlüssen

— HNO_3 40°Be --- HNO_3 36°Be - - - HNO_3 30°Be



daß sich stöchiometrisch Monocalciumphosphat bildet. Die Konzentration wurde variiert. Die Ergebnisse sind in den Tabellen VII—IX enthalten. Zum Vergleich wurden dort auch die Werte für die entsprechenden nicht getrockneten Produkte aufgenommen. Die Aenderung der Ausbeute wasserlöslicher Phosphorsäure in Abhängigkeit von der Trocknungsdauer ist in der Abbildung V graphisch dargestellt. Die Wasserlöslichkeit sinkt sehr stark mit wachsender Trocknungsdauer und zwar bei allen Versuchen, unabhängig von der Konzentration der angewandten Säure in ungefähr gleichem Maße. Die Zitratlöslichkeit steigt etwas (ca. 1—2%). Diese Vorgänge sind auf das bekannte Verhalten der primären und sekundären Calciumphosphate beim Erhitzen und auf die Verdrängung der Salpetersäure aus den Nitraten durch saure Phosphate und Phosphorsäure zurückzuführen. Diese Vorgänge wurden noch nicht ausreichend geklärt, so daß hier auf die nähere Deutung verzichtet werden muß.

Die Stickstoffverluste bei der Trocknung sind in der Abbildung VI graphisch dargestellt. Sie steigen sehr stark, aber unregelmäßig; auch der Einfluß der angewandten Säurekonzentration läßt keine eindeutigen Schlüsse zu. Bei den höheren Säurekonzentrationen sind die Stickstoffverluste den Gewichtsänderungen einigermaßen proportional. Bei der verdünnteren Säure sind die Stickstoffverluste im Vergleich zu den Gesamtverlusten kleiner, was auf den Einfluß des größeren Wassergehaltes zurückzuführen ist.

Nach der Trocknung nimmt das Gewicht der Produkte meistens wieder zu, was aus den Tabellen VII—IX ersichtlich ist. Es hängt dies mit ihrer Hygroskopizität zusammen.

Um die Stickstoffverluste zu vermindern wurde versucht, im Vakuum zu trocknen, doch ohne Erfolg. Es bildet sich dabei an der Oberfläche stets eine feste Schicht, während die Masse im Inneren feucht bleibt.

e) Die Ausbeuteberechnung.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phosphate kommen drei Gleichungen in Betracht:

Tabelle VII

Trocknung der salpetersauren Aufschlüsse

5 g Rohphosphat mit 4,5 c c HNO₃, Sp. Gew. 1,380 = 0,8460 g N.

Gewicht der Aufschlussmasse 11,2 g.

Nr.	Zeit Std.	Gew.-Aenderung			Ges. Aend.		N in g		g P ₂ O ₅				P _H	Durchschnittswerte				
		b. d. Reak.	b. d. Trock.	nach d. Trock.	g	%	gef.	Verl.	H ₂ O Isl.	zit. I Isl.	unl.	Gesamt		N-Verlust		% P ₂ O ₅ in Ges. P ₂ O ₅		
														g	%	H ₂ O I.	zit. I.	unl.
25		- 0,1	-	+ 0,9	+ 0,8	+ 7,14	0,8260	0,0200	1,6000	0,0258	0,0850	1,7108	2,70	0,0305	3,60	93,53	1,72	4,75
26		+ 0,2	-	+ 0,7	+ 0,9	+ 8,03	0,8155	0,0305	1,5922	0,0335	0,0850	1,7107	2,70					
27		+ 0,2	-	+ 0,8	+ 1,0	+ 8,93	0,8050	0,0410	1,5985	0,0289	0,0732	1,7006	2,70					
65		- 0,4	- 0,7	+ 0,8	- 0,3	- 2,68	0,7850	0,0610	1,5072	0,0127	0,1907	1,7106	2,70					
66	1	- 0,3	- 0,8	+ 0,7	- 0,4	- 3,57	0,7914	0,0546	1,5074	0,0140	0,1877	1,7091	2,70	0,0585	6,91	87,76	0,80	11,44
67		+ 0,1	- 1,0	+ 0,8	- 0,3	- 2,68	0,7861	0,0599	1,4887	0,0144	0,2087	1,7118	2,70					
68		- 0,7	- 1,6	+ 1,6	- 0,7	- 6,25	0,7480	0,0980	1,4036	0,0174	0,2855	1,7065	2,80					
69	2	- 0,3	- 1,7	+ 1,5	- 0,5	- 4,02	0,7335	0,1125	1,4414	0,0142	0,2553	1,7109	2,80	0,1044	12,34	83,19	0,91	15,90
70		- 0,2	- 1,6	+ 1,5	- 0,3	- 2,68	0,7433	0,1027	1,4210	0,0150	0,2746	1,7106	2,80					
71		+ 0,2	- 2,2	+ 1,2	- 0,8	- 7,14	0,7310	0,1150	1,2432	0,0208	0,4435	1,7075	2,90					
72	3	- 0,3	- 2,1	+ 1,8	- 0,6	- 4,10	0,7448	0,1012	1,2288	0,0307	0,4441	1,7036	2,90	0,1068	12,62	72,49	1,96	25,55
73		- 0,1	- 2,2	+ 1,5	- 0,8	- 7,14	0,7418	0,1042	1,2389	0,0489	0,4227	1,7105	2,90					
74		- 0,4	- 3,1	+ 2,4	- 1,1	- 9,01	0,7252	0,1208	1,0596	0,0530	0,5964	1,7090	2,90					
75	4	- 0,2	- 3,3	+ 1,4	- 2,1	- 18,03	0,7167	0,1293	1,0362	0,0425	0,6341	1,7128	2,90	0,1252	14,81	61,12	2,62	36,26
76		+ 0,1	- 3,1	+ 2,3	- 0,7	- 6,25	0,7205	0,1255	1,0415	0,0392	0,6301	1,7108	2,90					

Tabelle VIII

Trocknung der salpetersauren Aufschlüsse.

5 g Rohphosphat mit 5,5 c c HNO₃, Sp. Gew. 1,330 = 0,8460 g N.

Gewicht der Aufschlussmasse 12,2 g.

49		- 0,5	-	- 0,7	- 1,2	- 9,83	0,7920	0,0540	1,5873	0,0230	0,0982	1,7085	2,70	0,0508	6,00	94,88	1,23	3,89
50		- 0,3	-	- 0,7	- 1,0	- 8,20	0,7988	0,0472	1,6667	0,0190	0,0252	1,7109	2,70					
51		- 0,3	-	- 0,8	- 1,1	- 9,01	0,7948	0,0512	1,6129	0,0210	0,0761	1,7100	2,70					
77		- 0,3	- 0,5	-	- 0,8	- 6,55	0,7858	0,0602	1,5219	0,0495	0,1374	1,7088	2,75					
78	1	- 0,6	- 0,8	- 0,2	- 1,6	- 13,11	0,7539	0,0921	1,5284	0,0571	0,1387	1,7042	2,75	0,0810	9,55	89,23	3,15	7,62
79		- 0,4	- 0,6	- 0,3	- 1,3	- 10,62	0,7553	0,0907	1,5308	0,0547	0,1245	1,7100	2,80					
80		- 0,5	- 1,6	+ 0,2	- 1,9	- 15,57	0,7455	0,1005	1,4483	0,0514	0,2128	1,7125	2,80					
81	2	- 0,2	- 1,7	-	- 1,9	- 15,57	0,6980	0,1480	1,4368	0,0419	0,2322	1,7109	2,80	0,1322	15,62	84,15	2,78	13,07
82		- 0,7	- 1,2	+ 0,1	- 1,8	- 14,75	0,6979	0,1481	1,4385	0,0495	0,2265	1,7145	2,80					
83		- 0,4	- 2,5	+ 0,2	- 2,7	- 22,13	0,6650	0,1810	1,2448	0,0478	0,4194	1,7120	2,90					
84	3	- 0,5	- 2,8	+ 0,2	- 3,1	- 25,41	0,6695	0,1765	1,2675	0,0370	0,4035	1,7080	2,90	0,1811	21,41	73,88	2,48	23,74
85		- 0,5	- 2,8	- 0,1	- 3,4	- 27,90	0,6592	0,1868	1,2820	0,0436	0,3849	1,7105	2,90					
86		- 0,6	- 4,0	+ 0,7	- 3,9	- 31,97	0,6544	0,1916	1,0543	0,0530	0,6042	1,7115	2,90					
87	4	- 0,7	- 3,5	-	- 4,2	- 34,43	0,6580	0,1880	1,0665	0,0425	0,6043	1,7133	2,90	0,1927	22,78	61,80	2,85	35,35
88		- 0,7	- 3,8	+ 0,2	- 4,3	- 35,25	0,6475	0,1985	1,0505	0,0507	0,6056	1,7068	2,90					

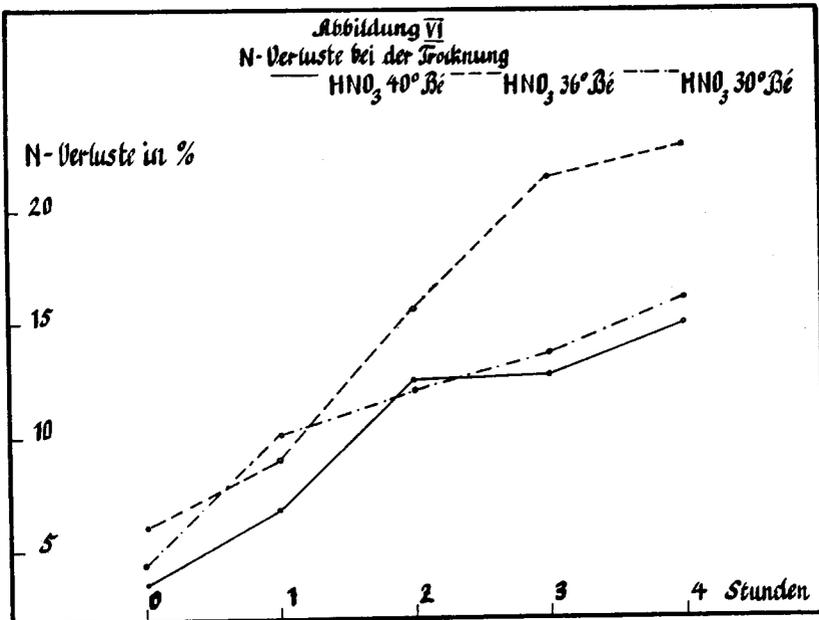
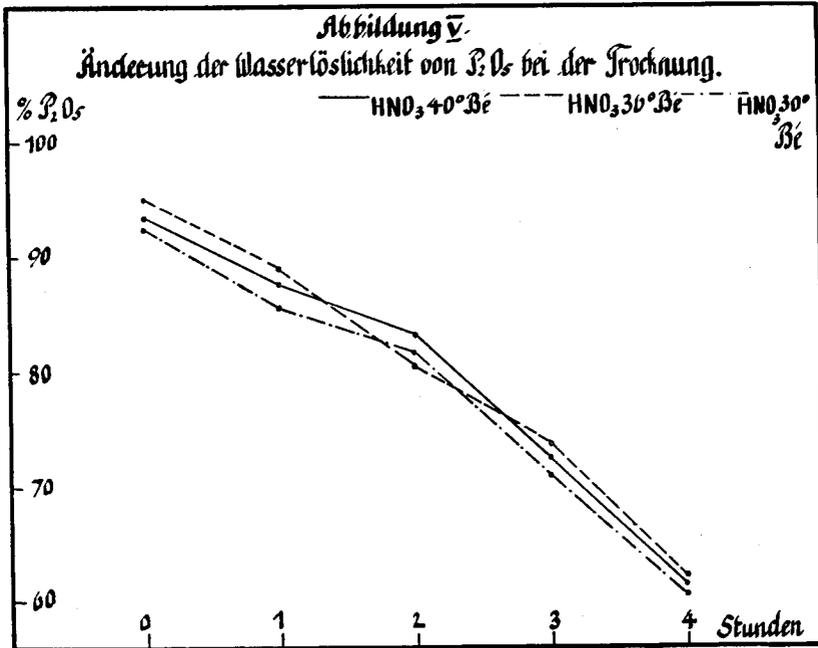
Tabelle IX

Trocknung der salpetersauren Aufschlüsse.

5 g Rohphosphat mit 7,1 c c HNO₃, Sp. Gew. 1,260 = 0,8460 g N.

Gewicht der Aufschlussmasse 14,0 g.

59		- 0,1	-	- 2,0	- 2,1	- 15,00	0,7118	0,0342	1,5625	0,0170	0,1291	1,7086	2,40	0,0368	4,35	92,89	0,96	6,15
60		- 0,4	-	- 1,9	- 2,3	- 16,43	0,7082	0,0378	1,6129	0,0160	0,0817	1,7106	2,40					
61		- 0,5	-	- 1,9	- 2,4	- 17,15	0,7076	0,0384	1,5905	0,0160	0,1050	1,7115	2,40					
89		+ 0,1	- 0,7	- 1,2	- 1,8	- 12,86	0,7728	0,0732	1,5051	0,0205	0,1847	1,7103	2,50					
90	1	- 0,2	- 0,7	- 1,2	- 2,1	- 15,00	0,7556	0,0904	1,5202	0,0128	0,1768	1,7098	2,60	0,0856	10,12	87,11	0,84	11,45
91		- 0,2	- 0,6	- 1,1	- 1,9	- 13,57	0,7534	0,0926	1,4750	0,0098	0,2259	1,7107	2,50					
92		- 0,2	- 1,4	- 0,1	- 1,7	- 12,14	0,7330	0,1130	1,3743	0,0197	0,3170	1,7110	2,80					
93	2	- 0,3	- 1,6	- 0,4	- 2,3	- 16,43	0,7617	0,0843	1,3855	0,0164	0,3067	1,7076	2,80	0,1020	12,05	81,53	1,02	17,45
94		- 0,5	- 1,7	- 0,3	- 2,5	- 17,86	0,7373	0,1087	1,4204	0,0162	0,2721	1,7087	2,80					
95		- 0,1	- 2,6	+ 0,1	- 2,6	- 18,57	0,7260	0,1200	1,3209	0,0344	0,3546	1,7099	2,90					
96	3	- 0,3	- 2,6	+ 0,1	- 2,8	- 20,00	0,7335	0,1125	1,2000	0,0478	0,4576	1,7054	2,90	0,1157	13,68	70,92	2,35	26,73
97		- 0,3	- 2,8	-	- 3,1	- 22,14	0,7314	0,1146	1,2123	0,0382	0,4449	1,7072	2,90					
98		- 0,5	- 3,9	+ 0,2	- 4,2	- 30,00	0,6942	0,1518	0,9804	0,0530	0,6772	1,7106	2,90					
99	4	- 0,1	- 4,0	+ 0,3	- 3,8	- 27,14	0,7070	0,1390	1,0869	0,0521	0,5711	1,7101	2,90	0,1348	15,93	60,60	3,07	36,33
100		- 0,2	- 3,8	+ 0,1	- 3,9	- 27,86	0,7324	0,1136	1,0429	0,0522	0,6151	1,7102	2,90					



1. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{HNO}_3 = 2 \text{CaHPO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
2. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
3. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6 \text{HNO}_3 = 2 \text{H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Für die Berechnung der Ausbeute müssen also die Endprodukte dieser Reaktionen erfaßt werden. Das ist aber ohne weiteres nicht möglich aus Gründen, die schon früher besprochen wurden. Um aber eine ungefähre Bilanz der Umsetzung zu erhalten, nehmen wir an, daß die unlösliche Phosphorsäure dem $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und die zitratlösliche dem CaHPO_4 entspricht. Es werden also sekundäre Vorgänge beim Lösen der Produkte, in erster Linie die Hydrolyse, nicht berücksichtigt. Der wässrige Auszug wird mit Methylorange als Indikator bis zur Stufe des primären Salzes titriert und darauf mit Phenolphthalein als Indikator bis zur Stufe des sekundären Salzes. Die Differenz zwischen der aus dem Verbrauch an Lauge bei diesen beiden Titrationen berechneten Säuremenge und dem vorher bestimmten Phosphorsäuregehalt der Lösung sollte uns ein Maß für die freie Salpetersäure geben.

In der Tabelle X sind die so erhaltenen Durchschnittswerte für die Versuche 25—27, 49—51 und 59—61 zusammengestellt, unter dem ausdrücklichen Vorbehalt, daß sie nur bei den oben gemachten Annahmen gelten, wobei auch die allfällige Wirkung von Verunreinigungen nicht in Betracht gezogen wurde.

Tabelle X

5 g Phosphat + 3.807 g HNO_3 (Durchschnittswerte).

Nr.	sp. Gew. HNO_3	MO.	Ph.	g P_2O_5 in 500 cc Lsg.				% P_2O_5 in Ges. P_2O_5			
				H_3PO_4	Mono-	Di-	Tri-	H_3PO_4	Mono-	Di-	Tri-
					Ca-phos.				Ca-phos.		
25—27	1,380	4.0	36.1	0.2840	1.3129	0.0294	0.0811	16.64	76.89	1.72	4.75
49—51	1,330	4.0	50.2	0.2840	1.3383	0.0210	0.0665	16.61	78.27	1.23	3.89
59—61	1,260	6.0	53.4	0.4260	1.1626	0.0163	0.1053	24.92	67.97	0.96	6.15

Der Verbrauch an Lauge ist aber bedeutend größer als der freien Salpetersäure entsprechen könnte, was auf den früher schon erwähnten Einfluß des Ca-Nitrates auf die Hydrolyse des Monocalciumphosphates zurückzuführen ist. Auch bei der Titration tre-

ten sekundäre Vorgänge auf, die die Beurteilung dieser Verhältnisse erschweren.

In allen drei Versuchsreihen ist die Bildung des Monocalciumphosphates die Hauptreaktion. Im Falle der Einwirkung der beiden konzentrierteren Säuren ist die Verteilung der Phosphorsäure fast gleich. Die verdünnteste Säure bildet aber $1\frac{1}{2}$ Mal so viel freier Phosphorsäure, was auch durch den p_{H} -Wert des wässrigen Auszuges zum Ausdruck kommt. Dadurch wird ebenfalls erklärt, warum in diesem Falle weniger P_2O_5 löslich gemacht wurde, denn die Einwirkung der freien Phosphorsäure auf das Tricalciumphosphat geht unter diesen Bedingungen langsam und schwieriger vor sich. Aus den angegebenen Werten und den drei Gleichungen wurden die Ausbeuten berechnet und in der Tabelle XI zusammengestellt.

Tabelle XI

Nr.	25—27	49—51	59—61	
Für die Gleichung 1:	0.0261	0.0186	0.0143	g HNO_3
„ „ „ 2:	2.3299	2.3750	2.0634	„
„ „ „ 3:	0.7560	0.7560	1.1340	„
„ „ flüchtigen Säuren:	0.7711	0.7711	0.7711	„
Ausbeute:	101.74	102.98	104.62	%

Die über 100prozentigen Ausbeuten sind dadurch zu erklären, daß die Salpetersäure nicht vollständig mit den Salzen flüchtiger Säuren reagiert, so daß ein größerer Teil als berechnet von der eigentlichen Aufschlußreaktion verbraucht wird. Diese Ansicht wird auch durch die Versuche 1—10 bestätigt (S. 50), wo deutlich zum Ausdruck kommt, daß mehr Salpetersäure für den eigentlichen Aufschluß verbraucht wurde, als der berechneten Säuremenge entspricht. Das hängt von der räumlichen Verteilung der betreffenden Salze ab. Es ist möglich, daß das Tricalciumphosphat z. B. das Carbonat umhüllt, die Salpetersäure zuerst mit dem Phosphat reagiert und das Carbonat unverändert bleibt. Wahrscheinlich hat auch die Korngröße einen Einfluß auf diese Vorgänge.

Tabelle XII

5 g Gafsa — Phosphat der Zusammensetzung: 3,5% H₂O, 28,4% P₂O₅, 1,6% SiO₂,
 mit 3,7224 g HNO₃ = 0,8272 g N.
 6,2% CO₂, 2,4% F, 42,8% CaO,
 1,3% Fe₂O₃ & Al₂O₃, 11,8% Glühverlust

Durchschnittswerte

Nr.	c c Säure	Sp. Gew. HNO ₃	g N		H ₂ O Isl.	g P ₂ O ₅			P H	N-Verlust		% P ₂ O ₅ in Ges.		P ₂ O ₅ unl.
			gef.	Verl.		zitr. Isl.	unl.	Gesamt		g	%	H ₂ O I.	zit. I.	
101			0,7512	0,0760	1,2596	0,0284	0,1330	1,4210	2,9					
102	4,4	1,380	0,7244	0,1028	1,2507	0,0199	0,1519	1,4225	2,9	0,0932	11,22	88,27	1,85	9,88
103			0,7164	0,1008	1,2522	0,0301	0,1366	1,4189	2,9					
104			0,7127	0,1145	1,2949	0,0185	0,1096	1,4230	2,9					
105	5,4	1,330	0,7407	0,0865	1,2757	0,0298	0,1151	1,4206	2,9	0,0980	11,82	90,12	1,50	8,38
106			0,7342	0,0930	1,2754	0,0157	0,1330	1,4241	2,9					
107			0,7393	0,0879	1,2501	0,0139	0,1534	1,4174	2,9					
108	7,1	1,260	0,7691	0,0581	1,2388	0,0198	0,1596	1,4182	2,9	0,0675	8,16	87,65	1,32	11,03
109			0,7707	0,0565	1,2422	0,0224	0,1567	1,4213	2,9					

f) Versuche mit einem minderwertigen Rohphosphat.

Es wurden einige Versuche durchgeführt mit einem Gafsa-phosphat, um den Einfluß der Phosphatart zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der Tabelle XII enthalten, wo auch die Analyse des verwendeten Phosphates angegeben ist. Dieses Phosphat ist viel dunkler als das Florida-Phosphat, es hat auch einen bedeutend größeren Glühverlust.

Die Versuche 101—103, 104—106 und 107—109 entsprechen, bezogen auf die angewandten Säuremengen und -konzentrationen den Versuchen 25—27 bzw. 49—51 und 59—61 mit Florida-Phosphat.

Die Ergebnisse, die mit dem Gafsa-Phosphat erhalten wurden, sind schlechter als die mit Floridaphosphat. Es wird etwas weniger P_2O_5 in lösliche Form übergeführt und die Stickstoffverluste sind bedeutend größer. Im Vergleich zu den Ergebnissen mit konzentrierteren Säuren sind die Stickstoffverluste bei der Anwendung der verdünnteren Säure viel geringer. Der Unterschied ist hier viel deutlicher als in den anderen Versuchsreihen.

B. Die Einwirkung der Salzsäure.

Die Einwirkung der Salzsäure wurde auf ganz gleiche Weise untersucht wie diejenige der Salpetersäure. Es kam dasselbe Florida-Hardrock-Phosphat zur Anwendung. Es wurden folgende Säurekonzentrationen verwendet:

Sp. Gew.	Grad Bé.	% HCl	g HCl in 1 cc.
1,150	18.8	29.57	0.340
1,100	14.2	21.92	0.243

Die erste ist die sogenannte konzentrierte Säure des Handels, die zweite wurde darum gewählt, weil eine noch verdünntere Säure wegen der großen Wassermengen, die damit in die Aufschlußprodukte eingeführt würden, nicht zweckmäßig erschien.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen XIII und XIV enthalten und in der Abbildung VII graphisch dargestellt. Sie unterscheiden

sich nur wenig von den Resultaten des salpetersauren Aufschlusses in Bezug auf die wasserlösliche Phosphorsäure.

Die p_H -Werte der wässrigen Auszüge sind in der Abbildung VIII aufgezeichnet. Man ersieht daraus, daß sich der Einfluß der verdünnten Säure durch größere Azidität äußert. Die Aenderung der p_H -Werte ist bei der Anwendung dieser Säure ganz ähnlich wie bei der Salpetersäure (sp. Gew. 1,260).

Tabelle XIII

Aufschluss mit HCl, sp. Gewicht 1,150

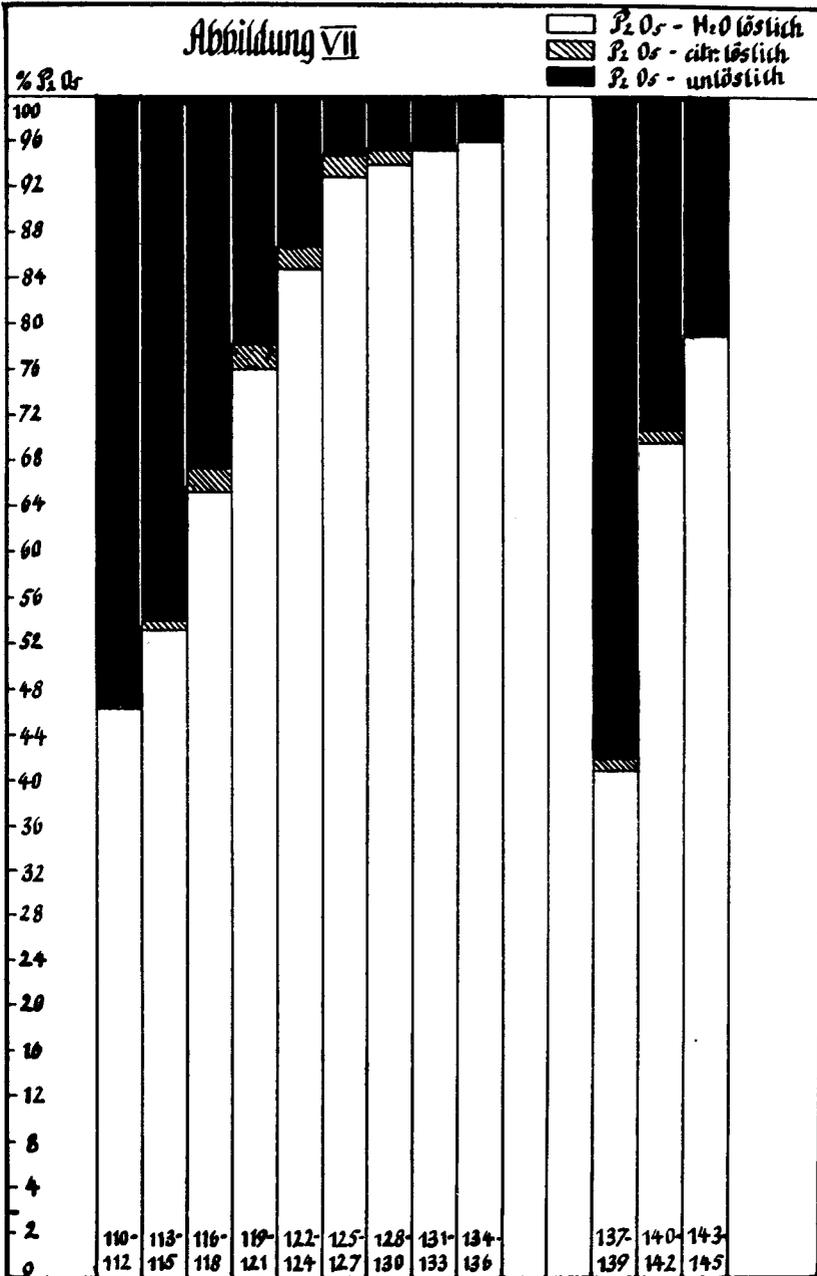
Durchschnittswerte

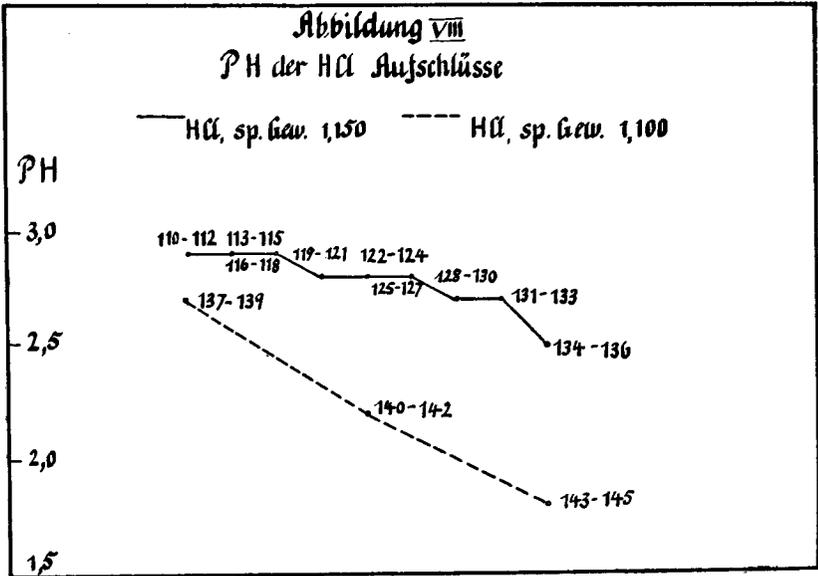
Nr.	c c Säure	g HCl	g P ₂ O ₅				P ₂ O ₅ in % v. Ges. P ₂ O ₅			P _H
			H 0 l.	zit. l.	unl.	Ges.	H ₂ O l.	zit. l.	unl.	
110			0,8491	—	0,8600	1,7091				2,9
111	3,9	1,35	0,8624	—	0,8481	1,7105	50,06	—	49,94	2,9
112			0,8563	—	0,8536	1,7099				2,9
113			0,9604	0,0200	0,7291	1,7095				2,9
114	4,5	1,55	1,0000	0,0150	0,6953	1,7103	57,33	1,02	41,65	2,9
115			0,9805	0,0175	0,7122	1,7102				2,9
116			1,1765	0,0410	0,4920	1,7095				2,9
117	5,2	1,79	1,1905	0,0410	0,4784	1,7099	69,22	2,40	28,38	2,9
118			1,1851	0,0410	0,4834	1,7095				2,9
119			1,3355	0,0370	0,3371	1,7096				2,8
120	5,8	2,00	1,3986	0,0330	0,2792	1,7108	79,93	2,05	18,02	2,8
121			1,3672	0,0350	0,3083	1,7105				2,8
122			1,5151	0,0350	0,1605	1,7106				2,8
123	6,5	2,24	1,5312	0,0340	0,1456	1,7108	89,07	2,02	8,91	2,8
124			1,5245	0,0345	0,1515	1,7105				2,8
125			1,6667	0,0330	0,0103	1,7100				2,8
126	7,1	2,44	1,6667	0,0325	0,0105	1,7097	97,49	1,92	0,59	2,8
127			1,6672	0,0327	0,0097	1,7096				2,8
128			1,6552	0,0300	0,0242	1,7094				2,7
129	7,7	2,66	1,6915	0,0290	—	1,7205	97,86	1,73	0,41	2,7
130			1,6824	0,0267	—	1,7091				2,7
131			1,6900	—	0,0202	1,7102				2,7
132	8,4	2,90	1,7000	—	0,0108	1,7108	99,11	—	0,89	2,7
133			1,6959	—	0,0147	1,7106				2,7
134			1,7104	—	—	1,7104				2,5
135	9,1	3,14	1,8889	—	—	1,8889	100,00	—	—	2,5
136			2,2222	—	—	2,2222				2,5

Tabelle XIV

Aufschluss mit HCl, sp. Gew. 1,110

137			0,7800	0,0130	0,9176	1,7106				2,7
138	5,5	1,34	0,7600	0,0130	0,9365	1,7095	45,29	0,76	53,45	2,7
139			0,7833	0,0130	0,9135	1,7098				2,7
140			1,2653	0,0205	0,4251	1,7109				2,2
141	9,2	2,24	1,2500	0,0205	0,4391	1,7096	73,56	1,20	25,24	2,2
142			1,2579	0,0205	0,4311	1,7095				2,2
143			1,5151	—	0,1957	1,7108				1,8
144	12,9	3,14	1,4706	—	0,2390	1,7096	87,27	—	12,73	1,8
145			1,4615	—	0,2485	1,7100				1,8





C. Die Einwirkung der Schwefelsäure.

Obwohl der Schwefelsäureaufschluß eine sehr große technische Bedeutung seit langer Zeit besitzt, ist dieser Vorgang noch nicht eingehend untersucht. Die wenigen Arbeiten auf diesem Gebiete wurden auf S. 17—19 besprochen. Der Hauptunterschied zwischen der Einwirkung der Salpeter- bzw. Salzsäure und der Schwefelsäure besteht darin, daß sich hier ein unlösliches Salz bildet, das die Phosphatkörner umhüllt und so die weitere Einwirkung hindert. Auch Differenzen der Dampfspannungen und verschiedene Flüchtigkeit dieser Säuren bedingen einen anderen Verlauf der Reaktion. Die Konzentration der angewandten Schwefelsäure hat eine ausschlaggebende Bedeutung in Bezug auf die Bildung der verschiedenen CaSO_4 -Hydrate und -Doppelsalze.

Es sollte die Einwirkung der Schwefelsäure auf Rohphosphat unter denselben Bedingungen durchgeführt werden wie die Einwirkung der beiden anderen Säuren, um so die Unterschiede feststellen zu können. Es zeigte sich aber, daß sich bei dem schwefelsauren Aufschluß sofort Klumpen bilden, die erst durch

kräftiges Reiben zerstört werden können. Die wässrigen Auszüge sind sehr sauer und der Umsatz bedeutend geringer. Eine Erklärung für dieses Verhalten wäre die Annahme der Bildung freier Phosphorsäure, die erst nachträglich den weiteren Aufschluß bewirkt. Um diese Annahme zu beweisen, wurden die Produkte 5 bzw. 10 Tage unter häufigem Rühren stehen gelassen und erst nachher analysiert. Die Unterschiede waren aber nicht groß, wie aus den Tabellen XV—XVIII ersichtlich ist. Es wurde hier also eine Stufe der Aufschlußreaktion erfaßt, die bei der angewandten Arbeitsweise nicht überschritten werden kann. Wenn man die Versuche auf andere Weise durchführt, z. B. die Aufschlußmasse gut mit einem Pistill verreibt, bekommt man, abhängig von der angewandten Säuremenge, Superphosphat bzw. freie Phosphorsäure, wobei die P_2O_5 -Ausbeute bedeutend grösser ist als in den Versuchen 146—193. Da es sich hier nur um einen Vergleich handelte, wurde vorläufig davon abgesehen, den Einfluß der Versuchsanordnung näher zu verfolgen. Die obigen Versuche wurden hier nur vollständigheitshalber angegeben. Genauere weitere Untersuchungen werden zeigen, ob es sich hier nur um ein ungenügendes Durchmischen handelt, oder aber ob andere Gründe dieses Verhalten verursachen.

Die p_H -Werte der wässrigen Auszüge sind in der Abb. IX aufgetragen.

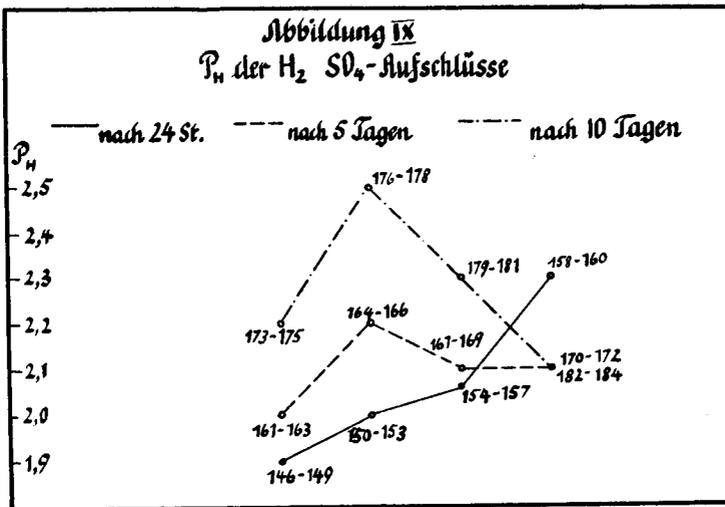


Tabelle XV5 g Rohphosphat mit 3 g H₂SO₄ nach 24 Stunden analysiert.

Nr.	H ₂ SO ₄		g P ₂ O ₅				P H	Durchschnittswerte % P ₂ O ₅ in Ges. P ₂ O ₅		
	Sp. G.	c c	H ₂ O l.	zit. l.	unl.	Ges.		H ₂ O l.	zit. l.	unl.
146	1,800	1,9	1,1792	0,0200	0,5107	1,7099	1,95	69,27	1,44	29,29
147			1,2019	0,0220	0,4645	1,7064	1,95			
148			1,1905	0,0260	0,4920	1,7085	1,95			
149			1,1628	0,0308	0,4163	1,7099	1,95			
150	1,710	2,2	1,1157	0,0420	0,5533	1,7110	2,00	67,55	1,75	30,70
151			1,1323	0,0205	0,5580	1,7108	2,00			
152			1,1807	0,0315	0,4976	1,7098	2,00			
153			1,1905	0,0255	0,4905	1,7065	2,00			
154	1,620	2,6	1,1807	0,0378	0,4916	1,7101	1,95	62,61	1,76	35,63
155			1,2047	0,0294	0,4780	1,7121	2,10			
156			0,9592	0,0285	0,7221	1,7098	2,05			
157			0,9375	0,0250	0,7448	1,7073	2,10			
158	1,530	3,1	1,0204	0,0240	0,6655	1,7099	2,3	59,44	1,78	42,88
159			1,0104	0,0325	0,6663	1,7092	2,3			
160			1,0182	0,0310	0,6611	1,7103	2,3			

Tabelle XVI5 g Rohphosphat mit 3 g H₂SO₄ nach 5 Tagen analysiert.

161	1,800	1,9	1,1136	0,0315	0,5649	1,7100	2,10	64,53	1,74	33,73
162			1,0914	0,0300	0,5910	1,7124	2,10			
163			1,1057	0,0280	0,5746	1,7083	2,10			
164	1,710	2,2	1,2702	0,0275	0,4121	1,7098	2,20	72,22	1,63	26,15
165			1,2000	0,0280	0,4792	1,7072	2,20			
166			1,2320	0,0280	0,4505	1,7105	2,20			
167	1,620	2,6	1,1951	0,0155	0,5004	1,7110	2,05	70,77	0,92	28,31
168			1,1163	0,0195	0,5740	1,7098	2,10			
169			1,3186	0,0123	0,3778	1,7087	2,10			
170	1,530	3,1	1,0435	0,0170	0,6495	1,7100	2,10	68,05	1,59	30,36
171			1,2444	0,0205	0,4416	1,7065	2,10			
172			1,2000	0,0210	0,4888	1,7098	2,10			

Tabelle XVII5 g Rohphosphat mit 3 g H₂SO₄ nach 10 Tagen analysiert.

Nr.	H ₂ SO ₄		g P ₂ O ₅				P _H	Durchschnittswerte % P ₂ O ₅ in Ges. P ₂ O ₅		
	Sp.G.	c c	H ₂ 0 l.	zitr. l.	unl.	Ges.		H ₂ 0 l.	zitr.	unl.
173	1,800	1,9	1,1059	0,0320	0,5722	1,7101	2,20	62,97	1,52	35,51
174			1,0417	0,0210	0,6459	1,7086	2,20			
175	1,710	2,2	1,0802	0,0250	0,6022	1,7074	2,20	87,19	1,37	11,44
176			1,4706	0,0205	0,2189	1,7100	2,45			
177			1,5151	0,0250	0,1708	1,7109	2,50			
178	1,620	2,6	1,4900	0,0250	0,1971	1,7121	2,50	72,26	1,61	26,13
179			1,2195	0,0255	0,4649	1,7099	2,30			
180	1,530	3,1	1,2500	0,0290	0,4298	1,7088	2,30	65,20	1,42	33,38
181			1,2357	0,0280	0,4453	1,7090	2,30			
182	1,530	3,1	1,1792	0,0245	0,5065	1,7102	2,15	65,20	1,42	33,38
183			1,0208	0,0250	0,6657	1,7115	2,10			
184			1,1155	0,0235	0,5765	1,7096	2,10			

Tabelle XVIII5 g Rohphosphat mit verschiedenen Mengen H₂ SO₄ nach 24 Stunden analysiert

Nr.	H ₂ SO ₄			P _H	g P ₂ O ₅				Durchschnittswerte % P ₂ O ₅ in Ges. P ₂ O ₅		
	Sp. G.	c c	g		H ₂ 0 l.	zitr. l.	unl.	Ges.	H ₂ 0 l.	zitr.l	unl.
185	1,800	2,1	3,3	1,90	1,3158	0,0425	0,3517	1,7100	77,94	2,06	20,00
186				1,90	1,3513	0,0280	0,3302	1,7095			
187				1,90	1,3300	0,0352	0,3438	1,7090			
188	1,800	2,7	4,2	1,60	1,4571	—	0,2537	1,7108	84,93	—	15,07
189				1,55	1,4286	—	0,2811	1,7097			
190				1,50	1,4706	—	0,2380	1,7086			
191	1,620	1,7	1,9	2,25	0,7400	—	0,9601	1,7101	43,77	—	56,23
192				2,20	0,7624	—	0,9468	1,7092			
193				2,20	0,7512	—	0,9551	1,7063			

V. Darstellung der Nitrophosphate und anderer Düngemittel.

A. Darstellung der Nitrophosphate.

Die Nitrophosphate wurden schon auf Seite 32 besprochen. Es wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um ihre Darstellungsweise und Beschaffenheit kennen zu lernen. Für orientierende Vorversuche wurden einige Produkte im hiesigen Laboratorium von den Herren A. Lardon, F. Vanotti und H. Wirz dargestellt. Das Verhalten dieser Produkte wurde dann noch längere Zeit von mir beobachtet, fast alle waren noch nach 15 Monaten sehr feucht und entwickelten Stickoxyde. Die Korken waren durch die entwickelten Gase stark angegriffen. Die Produkte waren in vielen Fällen so feucht, daß sie eine gute Probeentnahme zur Analyse nicht gestatteten. Die Arbeitsweise war sehr verschieden, die Ergebnisse eigneten sich also nicht, um irgend welche Schlüsse aus ihnen zu ziehen.

Um einigermaßen vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wurde nun in folgender Weise gearbeitet: zu 100 g Rohphosphat wurde Salpetersäure unter ständigem Rühren zugegeben. Die Produkte wurden 20 Minuten nachher gewogen und dann während einigen Monaten täglich die Gewichtsveränderungen festgestellt. Es wurden gleichzeitig 2 Versuche angesetzt und einer davon wurde 3 Stunden lang auf dem Wasserbade getrocknet. Viele von den nicht getrockneten Produkten konnten nicht analysiert werden, da sie noch nach Monaten zu feucht für eine richtige Probeentnahme waren. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle XIX enthalten. Bei den Versuchen 194—223 wurde ein Florida-Hardrock-Phosphat verwendet, das die folgende Zusammensetzung hatte:

H ₂ O	0.96 %
P ₂ O ₅	33.91 %
CO ₂	2.15 %
SiO ₂	2.81 %
CaO	50.01 %
Fe ₂ O ₃	1.67 %
Al ₂ O ₃	1.68 %
SO ₃	1.92 %
F	3.43 %
	<hr/>
	98.54 %

Alle anderen Versuche wurden mit dem Florida-Hardrock-Phosphat durchgeführt, dessen Analyse auf S. 46 angegeben ist.

Bei den Versuchen 196, 197, 198, 201, 203, 207, 209, 211, 213, 215, 225, 227 und 230 wurde das Phosphat vor der Behandlung mit Salpetersäure geglüht, um die organischen Verunreinigungen zu vernichten. Nach den Patenten der Odda Smeltverk A. B.¹⁴⁶⁾ sollen die Stickstoffverluste dadurch vermindert werden. Das ist aber nicht der Fall, auf S. 51 sind die Gründe angegeben, warum dem Einfluß der organischen Bestandteile auf die Stickstoffverluste nur eine geringe Bedeutung zukommt. Auch die Qualität der so hergestellten Produkte ist schlechter. Schon rein äußerlich sieht man die Unterschiede, die Produkte sind weicher, schmieriger und dunkler. Der Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure ist kleiner.

Beim Glühen des Phosphates wird auch die Kohlensäure ausgetrieben, dadurch schäumt die Masse bei der Reaktion nicht so stark. Wie aus den Erfahrungen der Superphosphatindustrie bekannt ist, hat eine zu schnelle Kohlensäureentwicklung beim Aufschluß einen nachteiligen Einfluß auf die Beschaffenheit des Endproduktes, das feucht und schmierig wird. In dieser Industrie sucht man den Aufschluß so durchzuführen, daß man durch entsprechend günstige Regulierung der Geschwindigkeit der Kohlensäureentwicklung ein leichtes, poröses Produkt erhält. Hier liegen die Verhältnisse ganz ähnlich, und da beim Glühen der Rohphosphate ein großer Teil der Kohlensäure entfernt wurde, ist der günstige Einfluß dieser Gasentwicklung auf die Beschaffen-

Tabelle XIX
 Nitrophosphate.

Nr.	HNO ₃		N		% P ₂ O ₅		P ₂ O ₅ H ₂ O I. in % v. Ges.	End- gew. g	Gewichts-Aenderungen					Ges.					
	sp. Gew.	cc	%	Verl. in %	H ₂ O I.	Ges.			b. d. Reak.	b. d. Trock.	n. 24 St.	n. 1 Woch.	n. 1 Mon.						
194	1,380	82,5	7,00	2,77	14,62	15,92	91,83	214	—	2	—	—	1	+ 2	—	—	1		
195	"	"	6,79	8,37	14,12	16,38	85,42	207	—	4	—	9	—	5	+ 1	—	—	17	
196	"	"	6,86	7,92	13,76	16,62	82,79	206	—	14	—	2	+ 2	+ 4	—	—	—	10	
197	"	"	6,85	6,16	13,75	16,30	84,36	210	—	4	—	—	+ 2	+ 1	—	—	—	1	
198	"	"	6,93	9,17	13,73	17,02	80,67	201	—	4	—	9	—	—	—	—	—	15	
199	"	"	7,09	7,69	13,52	17,02	79,44	201	—	1	—	10	+ 1	—	—	—	—	10	
200	1,390	83,8	7,63	8,14	14,91	15,21	98,03	223	—	8	—	—	—	—	—	—	—	8	
201	"	"	6,79	18,68	14,23	15,21	93,62	223	—	1	—	—	—	6	+ 2	—	—	5	
202	"	"	7,52	13,57	14,43	15,84	91,10	214	—	—	9	—	5	+ 1	—	—	—	13	
203	"	"	6,65	22,85	13,21	15,70	84,14	217	—	—	8	—	7	—	—	—	—	15	
204	"	"	7,18	14,48	14,37	15,27	94,09	222	—	—	15	—	—	+ 4	—	—	—	11	
205	"	"	6,65	19,54	13,41	15,27	87,82	221	—	—	11	—	—	+ 4	—	—	—	7	
206	"	"	6,93	21,71	14,81	15,92	93,03	214	—	12	—	7	+ 1	+ 3	+ 1	—	—	2	
207	"	"	6,93	17,41	14,13	15,27	92,53	221	—	3	—	8	+ 2	+ 2	+ 1	—	—	3	
208	1,330	120,0	6,30	18,50	13,63	14,07	96,87	240	—	4	—	—	+ 5	—	8	+ 1	—	6	
209	"	"	6,37	20,27	12,83	14,56	88,09	233	—	7	—	—	3	—	11	—	1	—	22
210	"	"	6,23	25,74	12,12	15,27	79,37	223	—	—	29	—	5	—	4	—	—	—	38
211	"	"	6,37	16,52	12,62	13,90	90,78	244	—	—	17	—	2	—	1	+ 2	—	—	18
212	"	"	6,09	21,39	12,57	14,13	88,93	240	—	—	16	—	4	—	4	+ 4	—	—	20
213	"	"	6,58	16,29	11,75	14,30	82,18	237	—	—	15	—	1	—	4	+ 3	—	—	17
214	"	"	6,44	19,80	13,64	14,62	93,30	233	—	4	—	—	4	—	5	—	6	—	19
215	"	"	6,72	15,12	12,60	14,43	87,32	235	—	4	—	5	—	—	2	+ 1	—	—	10
216	1,270	151	7,00	12,83	13,69	14,62	93,65	231	—	16	—	—	6	—	11	—	10	—	43
217	"	"	7,00	17,35	12,61	15,37	82,02	220	—	—	64	—	2	+ 3	—	—	—	—	63
218	"	"	6,30	17,75	12,54	13,95	89,88	244	—	—	41	—	3	—	3	—	3	—	50
219	"	"	6,37	20,97	12,04	14,68	82,05	233	—	16	—	—	6	—	17	—	23	—	62
220	1,210	205	7,07	20,79	14,43	15,48	93,20	219	—	16	—	—	8	—	34	+ 19	—	—	77
221	"	"	6,65	9,89	12,15	13,40	90,69	253	—	—	95	+ 2	+ 4	—	19	—	—	—	70
222	"	"	6,51	24,12	13,57	15,62	86,87	227	—	—	95	+ 2	—	3	—	2	—	—	98
223	"	"	6,44	18,69	13,01	14,43	90,18	235	—	22	—	14	+ 1	—	3	+ 4	—	—	34
224	1,385	83,8	6,44	23,38	14,08	15,28	92,23	222	+ 3	—	—	+ 1	+ 9	—	17	—	—	—	4
225	"	"	7,28	13,23	13,51	15,27	88,46	222	+ 5	—	—	+ 1	+ 14	—	16	—	—	—	4
226	"	"	6,79	20,49	14,68	15,55	94,40	218	+ 4	—	9	+ 4	—	6	—	1	—	—	8
227	"	"	6,93	20,34	14,29	15,85	90,18	224	+ 5	—	11	+ 5	—	10	+ 9	—	—	—	2
228	1,330	120,2	7,00	14,17	14,39	14,94	96,32	227	—	5	—	19	+ 15	—	30	+ 6	—	—	33
229	1,210	205	5,62	2,91	9,48	10,55	89,86	312	+ 5	—	—	3	+ 5	—	43	—	—	—	36
230	"	"	5,31	8,29	9,31	10,07	92,45	327	+ 8	—	—	—	+ 20	—	49	—	—	—	21
231	1,380	55	5,70	5,63	9,00	20,12	44,73	170	—	4	—	—	+ 12	+ 12	—	—	—	—	6

heit der Enderzeugnisse verloren gegangen. Es kommt noch hinzu, daß beim Glühen das Eisen in die dreiwertige Form übergeführt wird, was zur Bildung des unlöslichen Ferriphosphates führt. Beim Glühen verändert sich auch das Tricalciumphosphat (vgl. S. 12). Es verhält sich dann möglicherweise anders gegenüber der Salpetersäure.

Die Ergebnisse aller dieser Versuche sind sehr stark von der Arbeitsweise abhängig. Kleine Aenderungen in der Intensität des Rührens, verschiedene Trocknungsweisen u. s. w. verursachen beträchtliche Unterschiede in der Beschaffenheit der Endprodukte. Wenn man mit Säuren von 40—36° Bé. arbeitet, erhält man Produkte, die nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde fest werden. Bei der 30° Bé.-Säure wird das Produkt erst nach etwa 10 Tagen trocken. Durch noch verdünntere Säure kann man keine trockene Produkte erhalten, solche Erzeugnisse müssen künstlich getrocknet werden. Bei der Trocknung aber erhöhen sich die Stickstoffverluste und die Löslichkeit der Phosphorsäure geht sehr stark zurück. Beispielsweise bei Anwendung einer Säure vom sp. Gew. 1,400 geht die Löslichkeit von 98.45 % bei der Trocknung auf 88.99 % zurück, bei der Säure vom sp. Gew. 1,330 von 100.00 % auf 85.67 % und bei der Anwendung einer Säure vom sp. Gew. 1,260 wurde ein Rückgang der Löslichkeit von 98.49 % auf 74.58 % beobachtet. Die besten Ergebnisse werden mit einer Säure von dem sp. Gew. 1,330 erhalten. Der Aufschluß ist am vollständigsten und die Stickstoffverluste am kleinsten.

Bei dem Arbeiten mit konzentrierter Säure ist es zweckmäßig, die Säure in kleinen Portionen langsam zum Phosphat zuzugeben, so, daß sich die Masse nicht zu stark erhitzen kann. Auf diese Weise kann man die Stickstoffverluste von 13,32 % auf 2,77 %¹ vermindern. Allerdings sind die so hergestellten Produkte feuchter, weil weniger Wasser (wegen kleinerer Erhitzung) verdampfte, und müssen längere Zeit trocknen. Wenn man mit verdünnterer Säure arbeitet, ist es vorteilhafter, das Rohphosphat in kleinen Portionen zu der Säure zu geben. Man kann so leichter feste Produkte erhalten. Die Trocknung der Produkte, die mit konzentrierter Säure (untere Grenze sp. Gew. 1,330) dargestellt wurden, ist nicht zweckmäßig, dadurch werden die Stickstoffverluste größer und der Umsatz geringer.

Die erhaltenen Produkte sind, abhängig von der Beschaffenheit des Rohphosphates und seiner Vorbehandlung, helle, graue bis gelbe, sehr harte Massen, die sich sehr schwer zerkleinern lassen. Beim Stehen entwickeln sich Stickoxyde, allerdings sehr wenig, wenn die angewandte Säuremenge nicht zu groß war. Die einmal schon gut pulverisierten Produkte kleben nicht mehr zusammen, sind aber beim Berühren klebrig und verschmieren beim Sieben die Netze. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man mit konzentrierter Säure einigermaßen brauchbare Erzeugnisse erzielen kann, die aber immerhin noch gewisse Nachteile besitzen. Abgesehen von der Wirtschaftlichkeit des Arbeitens mit so hoch konzentrierter Säure, würden die Apparaturen (besondere säureunempfindliche Stähle, Absorptionsvorrichtungen für die entweichenden nitrosen Gase, u. s. f.) die Herstellungsweise dieser Produkte komplizieren. Wirtschaftlicher könnte das Arbeiten mit verdünnter Säure sein. Hier kommen aber die Trocknungskosten hinzu und die größeren Stickstoffverluste. Mit der Beseitigung dieser Schwierigkeiten befassen sich zahlreiche Patente, aus welchen man ersehen kann, daß erst gegen Schluß der Reaktion erhitzt werden darf, da sonst durch die Reaktionswärme die Temperatur zu hoch steigen würde. Nach E. Lüscher und Lonza A. G. (l. c. 121) erfolgt die Abkühlung und Erstarrung der Aufschlußmassen wegen der auftretenden Kristallisationswärme sehr langsam, so daß man große Erstarrungsräume benötigt. Bei größerer Produktion können auch die einzelnen Chargen zusammenbacken, es entstehen Blöcke, die im Innern sehr langsam erstarren, sehr hart werden und schwer zu zerkleinern sind. Dabei soll noch bemerkt werden, daß der Erweichungspunkt dieser Produkte sehr niedrig liegt, wodurch die Sieb- und Mahlvorrichtungen verschmiert werden. Nach verschiedenen Lonza-Patenten wird daher entweder schon im plastischen Zustande bei gleichzeitiger Trocknung gemahlen, oder die Trocknung erfolgt durch Verspritzen.

Wie schon auf S. 32 erwähnt wurde, stellt die Lonza A. G. ein Nitrophosphat her. Ein Muster davon hat uns die genannte Firma freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Es ist ein nicht homogenes granuliertes Produkt, das aus Körnchen verschiedener Härte und Farbe besteht. Beim Reiben wird das Produkt klebrig. Die wässrigen Auszüge sind gelblich-grün und schäumen

stark beim Schütteln, während die Lösungen der von mir dargestellten Nitrophosphate farblos sind und bedeutend weniger schäumen. Die Analyse einer möglichst gut entnommenen Probe ergab im Mittel von vier Bestimmungen folgende Werte: 16.16 % Gesamtphosphorsäure, wovon 87.44 % in wasserlöslicher und 3.44 % in zitratlöslicher Form. Das Düngemittel enthält also 14.88 % direkt verwertbare Phosphorsäure und 7.29 % Stickstoff. Nach einiger Zeit nimmt das Produkt etwas Feuchtigkeit auf und man beobachtet einen geringen Rückgang der Wasserlöslichkeit.

Es wurden auch einige Versuche durchgeführt, bei welchen der Aufschluß mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure erfolgte (Tabelle XX). Zum Vergleich wurde gleichzeitig ein Kontrollversuch ohne Schwefelsäure angesetzt.

Tabelle XX

50 g Rohphosphat + HNO₃ (sp. Gewicht 1,380)
+ H₂SO₄ (sp. Gew. 1,800).

Nr.	cc HNO ₃	cc H ₂ SO ₄	N		% P ₂ O ₅			% P ₂ O ₅ in Ges. P ₂ O ₅			End- gew.
			%	Verl.	H ₂ O Isl.	zitr. Isl.	Ges.	H ₂ O Isl.	zitr. lösl.	unl.	
232	45.0	—	7.10	10.24	14.90	0.85	16.17	92.15	5.25	2.60	107
233	44.1	2	6.55	9.47	15.71	0.50	16.26	96.68	3.32	—	106
234	36.3	4	5.92	10.58	14.12	1.28	16.61	85.01	7.71	7.28	103
235	31.8	8	4.45	25.59	14.58	1.78	17.10	85.26	10.41	4.33	100

Bei dem Ersatz von 8 % Salpetersäure durch Schwefelsäure ist der Stickstoffverlust etwas kleiner und die P₂O₅-Ausbeute viel besser. Bei Anwendung größerer Mengen Schwefelsäure sind die Stickstoffverluste bedeutend größer und die Ausbeute sinkt. Offenbar wird die Salpetersäure durch die Schwefelsäure aus dem Calciumnitrat freigemacht.

Bei der Darstellung der Phosphorsäure durch den schwefelsauren Aufschluß wird nach einigen Verfahren das Rohphosphat zuerst mit einer Phosphorsäurelösung angerührt. Nach Angaben aus der Industrie soll dadurch der Aufschluß rascher und vollständiger erfolgen. Es wurde hier auch ein ähnlicher Versuch ange-

setzt: 50 g Rohphosphat wurden mit 20 cc einer Lösung vermischt, die 5.75 g P_2O_5 enthielt, dann wurden 42.5 cc Salpetersäure (1,380) zugegeben. Es wurde ein Produkt erhalten mit 6.30 % N und 21,39 % P_2O_5 , wovon 15.76 % wasser- und 4.42 % zitratlöslich waren. 5.76 % der gesamten P_2O_5 -Menge bleibt also unlöslich. Der Stickstoffverlust beträgt 21.15 %.

b) Darstellung analoger Düngemittel mit Salzsäure.

Solche Düngemittel besitzen keine technische Bedeutung (vgl. S. 25) und wurden nur dargestellt, um sie mit den Nitrophosphaten zu vergleichen. Es wurden auch einige Produkte durch gleichzeitige Einwirkung der Salz- und Schwefelsäure erzeugt (Tabelle XXI).

Alle diese Produkte sind sehr weich und feucht. Die mit H_2SO_4 hergestellten sind etwas härter. Der Umsatz ist in Gegenwart der Schwefelsäure bedeutend kleiner, was wohl auf die Einwirkung dieser Säure auf das Calciumchlorid zurückzuführen ist.

Tabelle XXI

50 g Rohphosphat + HCl (sp. Gew. 1,160)
+ H_2SO_4 (sp. Gew. 1,800).

Nr.	cc HCl	cc H_2SO_4	% P_2O_5			% P_2O_5 in Ges. P_2O_5			End-gew.
			H_2O Isl.	zitr. Isl.	Ges.	H_2O Isl.	zitr. Isl.	unl.	
237	61.5	—	15.22	—	19.43	78.33	—	21.67	88
238	107.8	—	13.71	—	14.01	97.85	—	2.15	122
239	138.8	—	19.02	—	20.85	91.24	—	8.76	82
240	77.5	2	7.83	2.85	11.95	65.52	23.85	10.63	143
241	68.8	4	8.41	2.51	12.55	67.01	20.00	12.99	137
242	60.9	8	8.50	3.30	12.67	67.08	26.05	6.87	135

c) Nachprüfung einiger Patente.

Im Verlauf der Arbeiten war es zweckmäßig, den genauen Reaktionsverlauf einiger Patentvorschriften näher zu untersuchen:

E. Johnson und Odda Smeltverk A. B. beschreiben in einer Reihe von Patenten die Entfernung des Calciums aus den salpeter-

sauren Phosphataufschluß-Lösungen durch Kristallisation des Calciumnitrates. Um diese Arbeitsweise zu prüfen, wurde Rohphosphat in Salpetersäure im Ueberschuß gelöst, vom Unlöslichen abfiltriert und in einer Eis-Kochsalz-Mischung abgekühlt. Dabei kristallisiert das $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ aus, aber noch 20—40% des Ca bleiben in Lösung. Diese Menge hängt von der Konzentration der Salpetersäure ab. Das Verfahren eignet sich also nicht für die Darstellung reiner Phosphorsäure, man kann aber durch Neutralisation der Mutterlauge zu verschiedenen Düngemitteln gelangen, was auch die Patentnehmer empfehlen.

Nach den Patenten von J. Margoles werden beim Aufschluß Oxydationsmittel zugegeben und zwar in erster Linie das Calciumnitrat aus der bei den vorhergehenden Aufschlüssen erhaltenen Mutterlauge. Margoles verwendet eine Säure von 30° Bé., sie wird noch durch die Aufschlußmutterlaugen verdünnt. Nach dieser Arbeitsweise habe ich sehr feuchte Produkte erhalten, die nur 9—12 % wasserlösliche P_2O_5 und 7—9 % N enthalten. Der höhere N-Gehalt ist durch die Zugabe der Mutterlauge bedingt. Sonst unterscheiden sich diese Produkte nicht von den auf andere Weise erzeugten. Die Stickstoffverluste sind groß, sie betragen bis 15 %, diese Arbeitsweise hat also keine Vorteile.

Wie schon auf S. 54 gesagt wurde, wird die Rolle der organischen Verunreinigungen stark überschätzt, durch ihre Vernichtung werden die Stickstoffverluste nicht vermindert.

Von den Patenten, die die Herstellung des Präzipitates zum Zweck haben, wurden folgende nachgeprüft (der Inhalt derselben wurde auf S. 28 kurz besprochen):

1. Schweiz. P. 144 009 und 146 192 von F. C. u. F. Palazzo: Das nach den Angaben des Patentbesitzers dargestellte Dicalciumphosphat enthält 38—41 % P_2O_5 , wovon ca. 95 % zitratlöslich.

2. DRP. 489 651 der I. G. wurde mit DRP. 553 397 derselben Firma kombiniert. Auf diese Weise erhält man ein Präzipitat, das ca. 98 % der gesamten P_2O_5 -Menge in zitratlöslicher Form enthält.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Möglichkeit der Anwendung der Rohphosphate als Düngemittel besprochen und die Notwendigkeit des Aufschlusses erörtert.
2. Es wird ein kurzer Bericht über den heutigen Stand der Erforschung des Systems $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ gegeben.
3. Es werden die einzelnen Aufschlußverfahren besprochen. Dieses Kapitel ist durch eine Patentzusammenstellung ergänzt.
4. Es wird eine Methode vorgeschlagen und geprüft, die Bestimmung der wasserlöslichen, zitratlöslichen und unlöslichen Phosphorsäure in einer Probe durchzuführen.
5. Die kolorimetrische Methode der P_2O_5 -Bestimmung nach S. Zinzadze wurde auf ihre Anwendbarkeit für Düngemittelanalysen geprüft.
6. Die Einwirkung der Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure auf Rohphosphate wurde untersucht, wobei festgestellt wurde, daß bei den hier gewählten Versuchsbedingungen als Endprodukte der Reaktion freie Phosphorsäure und Monocalciumphosphat entstehen und Dicalciumphosphat sich nur in geringen Mengen bildet. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure bildet sich zuerst bedeutend mehr freie Phosphorsäure als bei der Anwendung der anderen Säuren.
7. Die Einwirkung der Säuren erfolgt gleichzeitig auf die Salze der flüchtigen Säuren und auf das Tricalciumphosphat.
8. Die Stickstoffverluste sind am kleinsten bei Anwendung der verdünnten Säure. Das äußert sich besonders deutlich bei der Verwendung minderwertiger Phosphate und bei der Trocknung.
9. Es wird nachgewiesen, daß die organischen Verunreinigungen der Rohphosphate nur einen geringen Einfluß auf die Stickstoffverluste bei dem salpetersauren Aufschluß haben.

10. Bei der Trocknung beobachtet man einen sehr großen Löslichkeitsrückgang der Phosphorsäure. Die Stickstoffverluste sind auch bedeutend größer.
 11. Die Bildung der freien Phosphorsäure ist um so größer, je verdünnter die angewandte Säure ist. Für einen vollständigen Aufschluß eignet sich also mehr die Verwendung verdünnter Säure, wenn man aber nur die Stufe des Monocalciumphosphates erreichen will, ist eine höhere Konzentration vorzuziehen.
 12. Es wurden verschiedene Produkte durch salpetersauren und salzsauren Aufschluß dargestellt und beschrieben und einige diesbezügliche Patente nachgeprüft.
-

Literatur.

- 1) G. Wiegner: Boden und Bodenbildung in kolloidchem. Betr. Th. Steinkopf 1926.
- 2) J. v. Liebig: Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agr. und Physiol. 1840.
- 3) L. Schucht: Die Fabr. des Superphosph. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn, 1926.
- 4) Bugge: Das Buch der großen Chemiker. Verlag Chemie. Berlin 1930.
- 5) H. Cavendish, cit. n. Bugge.
- 6) Th. Thorsell: Z. angew. Ch. **39**, 1593 (1926).
- 7) F. Ullmann: Enzykl. d. techn. Ch. Urban u. Schwarzenberg. Berlin und Wien, II. Aufl. Band IV. S. 82.
- 8) B. Neumann u. F. Dreisbach: Z. angew. Ch. **29**, I, 313, 326 (1916).
- 9) Chem. Ind. 1932.
- 10) C. Matignon: Chim. & Ind. **22**, 860 (1929).
- 11) G. F. Liljenroth: DRP 406 411 u. a.
- 12) Metallgesellschaft A. G.: FP 684 296 u. a.
- 13) Norsk-Hydro: DRP 453 833.
- 14) E. Urbain: FP 683 187 u. a.
- 15) A. Mittasch: Z. angew. Ch. **41**, 902 (1928).
- 16) E. Baur: SchwP 140 434.
- 17) R. Berr: Ind. Chim. 1930, 383.
- 18) Ullmann, II. Aufl.
- 19) Enquette-Bericht: Die deutsche chem. Ind. E. S. Mittler & Sohn, Berlin 1930.
- 20) H. Kappen: Die Bodenazidität, Berlin, J. Springer.
- 21) U. Pratolongo: Giorn. Chim. Ind. ed Apl. XIII, 1 (1931).
- 22) J. Stoklasa: Biochemischer Kreislauf des Phosphations im Boden. 1911.
- 23) R. Percotti: Memorie d. R. Stazione di Pat. Veg. di Roma. 1919.
- 24) J. W. Ames u. W. Kitsuta: Journ. Amer. Soc. Agronomy **24**, 103 (1932).
- 25) G. Glaude: FP 515 276.
- 26) H. Plausen: DRP 372 565 u. a., Soc. de Tebbaka: FP 640 888.
- 27) Haff: AP 1 261 025. W. de Haen, F. Steimmig: DRP 435 799.
- 28) M. v. Wrangell: Landw. Versuchsst. 1920.
- 29) A. v. Nostitz u. J. Weigert: Die künstl. Düngemittel. F. Enke. Stuttgart, 1928. S. 295.
- 30) Münter: Landw. Jahrb. 1926, 64, 80.
- 31) P. Ehrenberg: Z. angew. Ch. **43**, 238 (1930).

- 32) O. Lemmermann, cit. n. Ehrenberg.
- 33) G. Wichern in F. Honcamp: Hand. d. Pflanzenernähr. u. Düngelehre. Berlin, J. Springer. Band II, S. 365.
- 34) J. Baumann: Chem. Ztg. **44**, 346 (1920).
- 35) A. Wilhelmi: Oest. Chem. Ztg. XXXV, 81 (1931), Z. Pflanzenern. u. Düng. A. **19**, 129 (1931).
- 36) A. Messerschmitt in Ullmann. 2. Aufl. Band IV.
- 37) A. Rindell: C. r. **134**, 112 (1902). Akad. Abh. Helsingfors 1899.
- 38) H. Daneel u. K. W. Fröhlich: Z. Elchem. **36**, 302 (1930).
- 39) K. Buch: Z. anorg. Ch. **52**, 325 (1907).
- 40) Joly u. Sorel: C. r.
- 41) J. Stoklasa: Landw. Versuchst. **38**, 197, 401. **45**, 161 (1891).
- 42) H. Basset: Z. anorg. Ch. **53**, 34, 49 (1907), **54**, 1 (1908).
- 43) H. Daneel u. K. W. Fröhlich: Z. anorg. Ch. **188**, 14 (1930).
- 44) Reynoso, Lieb. Ann. **83**, 98 (1852).
- 45) Warrington, ref. Dammer: Handb. d. anorg. Ch.
- 46) G. Trömel u. H. Möller: Z. anorg. Ch. **206**, 227 (1932).
- 47) Cameron, Seidell, Hurst u. Bell: Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 885 (1904), **27**, 1503, 1512 (1905).
- 48) G. Trömel: Z. physik. Ch. **158**, 422 (1932), Mitt. K. W. Inst. Eisenfor. Düsseldorf, 14. Abh. 198 (1932).
- 49) S. B. Hendricks, W. L. Hill, K. D. Jacob, M. E. Jefferson: Ind. Eng. Chem. **23**, 1413. S. B. Hendricks, M. E. Jefferson, W. M. Mosley: Z. Krist. **81**, 352 (1932).
- 50) M. Mehmel: Z. physik. Ch. B. **15**, 223 (1931).
- 51) M. A. Bredig u. H. H. Franck: Z. Elchem. **38**, 158 (1932).
- 52) J. R. Lorah: Journ. Amer. Soc. Chem. **51**, 1097.
- 53) K. D. Jacob: Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 1932. 25.
- 54) F. Körber u. G. Trömel: Chem. Ztg. **56**, 442 (1932).
- 55) A. Schleede, W. Schmidt u. H. Kindt: Z. Elchem. **39**, 633 (1932).
- 56) Ullmann, 2. Aufl. Bd. III, S. 53.
- 57) J. Stoklasa: Z. anorg. Ch. **1**, 309 (1892).
- 58) J. Stoklasa: Chemische und physiologische Studien über d. Superphos. Berlin 1896.
- 59) W. Stollenwerk: Z. anorg. Ch. **156**, 37 (1926).
- 60) N. A. Clark: J. physic. Ch. **35**, 1232 (1931).
- 61) R. Pallu: C. r. **194**, 458 (1932).
- 62) T. Gaarder: Meddelelser Vestlandes Forstlige Forsokstat. **4**, 7 (1930).
- 63) S. Zinzadze: L'Ind. Chim. 1932. 506.
- 64) A. Guyer: Ausschnitte aus neuen Gebieten der chem. Technik. Zürich 1931.
- 65) Dorr Co.: DRP 462 096.
- 66) Kemiska Patenter A. B.: F. P. 672 846 u. a.
- 67) Ullmann (l. c. 7), Schucht (l. c. 3), Honcamp (l. c. 33), Nostitz u. Weigert (l. c. 29), Waggaman & Easterwood: Phosphoric Acid. New-York 1927.

- 68) O. Kausch: Phosphor, Phosphorsäure und Phosphate. J. Springer, Berlin 1929.
- 69) Kolb: C. r. **78**, 825.
- 70) J. Post, B. **13**, 57 (1880).
- 71) W. Stollenwerk: Z. angew. Ch. **40**, 613 (1927).
- 72) F. Halla: Z. angew. Ch. **44**, 659 (1931).
- 73) Kemiska Patenten A. B.: FP 672 846 u. a.
- 74) U. Orlandi u. G. Levi: FP 663 900 u. a.
- 75) A. Holz u. T. v. Dusen Berdell: FP 679 572 u. a.
- 76) A. Holz u. T. v. Dusen Berdell: EP 316 583 u. a.
- 77) V. Zanotti: FP 512 788.
- 78) J. Turk: Oesterr. P. 127 379.
- 79) Oberphos Co.: s. Patenzusammenstellung.
- 80) B. Neumann u. K. Kleylein: Z. angew. Ch. **34**, 77 (1921).
T. Shoji: J. Soc. Chem. Ind. Japan **32**, 272 (1929), **33**, 204, 418 (1930),
34, 268 (1931), **35**, 27 (1932).
- 81) Honcamp, S. 367.
- 82) O. Krüger u. A. Retter: Int. Kunstdünger, III. Heft, 3. März 1930.
- 83) S. J. Wolfkowitzsch u. L. Wladimirow: C. 1929, I, 1497.
- 84) J. Baumann: Ch. Ztg. **47**, 317 (1923).
- 85) F. Kanhäuser: Ch. Ztg. **47**, 121 (1923).
- 86) T. Chaudelon: EP 13 842/1893. G. Hoyer mann: AP 736 730.
- 87) A. B. Adams: Austral. P. 29 603/1930.
- 88) E. Britzke u. S. Dragunow: C. 1929. I. 1495.
- 89) S. J. Wolfkowitzsch: C. 1930. I. 1199.
- 90) Gerlach: Z. angew. Ch. **29**, 13, 18 (1916).
- 91) E. Bauer: Z. angew. Ch. **33**, 132 (1920).
- 92) Jaehne: DRP 57 295.
- 93) C. Matignon: Chem. Ind. 1893, 343. Ch. Ztg. 1891, 1757.
- 94) B. Neumann u. K. Kleylein: Z. angew. Ch. **33**, 74 (1920).
- 95) General Chemical Co.: AP 1 747 588.
- 96) J. Zawadzki u. T. Kislanski: Prz. Chem. **11**, 121 (1926).
- 97) S. J. Wolfkowitzsch u. W. Kamzolkin: C. 1929. II. 1962.
- 98) I. G.: FP 720 140.
- 99) B. W. Gerland: J. pr. Ch. **4**, 97 (1871).
- 100) Rotondi: Ann. chim. appl. **74**, 129 (1882). Pavesi u. Rotondi: B. **7**,
818 (1874).
- 101) W. Stollenwerk: Z. angew. Ch. **40**, 553 (1927).
- 102) E. Thilo: Z. physik. Ch. A. **148**, 361 (1930).
- 103) Pérégrins: Rev. Prod. chim. **21**, 250.
- 104) L. Tirelli: Rev. Prod. chim. **22**, 5.
- 105) C. Mückenberger: Z. anorg. Ch. **169**, 81 (1927).
- 106) Soc. d'Et. p. la Fabr. des Engr. chim.: FP 710 132.
- 107) Neustadt: Dingler's Polyt. J. **159**, 441.
- 108) R. May, Sp. Akc.: Poln. P. 10 694.
- 109) J. Berzelius: Lehrbuch **2**, 615.

- 110) E. Briner u. J. P. Lugin: *Helv.* XIII, 76 (1930).
111) Odda Smeltverk A. B.: FP 682 423 u. a.
112) F. C. u. F. Palazzo: *Schwz. P.* 144 009, 146 192.
113) I. G.: DRP 489 651.
114) I. G.: DRP 553 379.
115) Honcamp, I. c.
116) Soc. p. la Fabr. et l'Empl. des Engr. Ch.: FP 693 319.
117) I. G.: DRP 480 198.
118) Chemieverfahren G. m. b. H.: *Schw. P.* 150 317.
119) R. Berr: *L'Ind. Chim.* **17**, 383 (1930).
120) Honcamp, I. c., Weigert u. Nostitz, I. c.
121) Lonza: *Schw. P.* 150 627, 151 688.
122) N. Z. Ztg. Nr. 1251 v. 4. 7. 1932.
123) Norsk-Hydro: *Schw. P.* 75 658.
124) Lonza: *Schw. P.* 147 805.
125) B. A. S. F.: DRP 383 192.
126) B. A. S. F.: DRP 339 567.
127) Lonza: *Schw. P.* 129 891, 129 011.
128) Odda Smeltverk: EP 344 135.
129) Norsk-Hydro: *Schwz. P.* 43 323.
130) J. Margoles: FP 682 518, 689 302.
131) C. N. Riiber: *Schwz. P.* 44 374.
O. Nydegger u. H. Schellenberg, *Schw. P.* 86 567.
132) J. Margoles, FP 684 483.
133) B. Waeser: *Metallbörse* **21**, 76 (1931).
134) E. Müller u. J. Knöffel: *Z. anorg. Ch.* **194**, 258 (1930).
135) L. Hackspill u. D. Claude: C. 1930.
136) N. D. Pelich: C. 1930. II. 1593.
137) J. H. Blumenberg: AP. 1 252 318.
138) J. Pinnow: *Z. Elchem.* **27**, 309 (1921).
139) P. Jolibois u. G. Chaudron: Cr. **192**, 1650.
140) A. Suchier: *Die Analysenmethoden d. Düngemittel.* Verlag Chemie, Berlin 1931.
141) A. Suchier: Privatmitteilung.
142) G. Denigés: *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, III (1927), IV (1927). *Pharmac. Acta Helv.* **4**, 28, I (1928).
143) Sch. R. Zinzadze: *Z. f. Pflanzenern. u. Düngung.* A. XVI. Heft 3/4, S. 129 (1930).
144) W. D. Treadwell u. J. Hartnagel: *Helv.* XV. 1023 (1932).
145) Noch nicht veröffentlicht.
146) Odda Smeltverk A. S.: FP 702 701.
-

Patentübersicht

der Phosphataufschlussverfahren auf nassem Wege.

1. Allgemeine Verfahren.

DRP	281 766	C. Böhrsch	Geringe Mengen Säuren oder saurer Salze und Austreiben von H_2O .
Canad. P.	287 192	I. G.	Aufschluß mit Säure, mit NH_3 behandelt. Zugabe v. Lösung solcher Salze, die unlösl. Ca-Salze bilden.
AP	1 083 429	F. Brunswig	Aufschluß in 2 Stufen m. einer Säure, die stärker als H_3PO_4 ist.
FP	492 978	Thorand, Durandy & Cie.	Aufschluß mit Wasserdampf unter hohem Druck.
FP	726 716	Oberphos Co.	Aufschluß im Autoclaven mit irgend einer Säure oder Oxyden (SO_2 , N-Oxyde), dann im Vakuum getrocknet. Apparatur dazu.
Austral. P.	2902/31		
AP	1 837 283		
AP	1 837 284		
AP	1 837 329		
AP	1 837 330		
AP	1 837 331		
AP	1 837 332		
AP	1 865 383		
AP	1 867 866		
AP	1 869 272		
AP	1 869 941		
AP	1 869 952		
AP	1 871 195		
AP	1 880 469		Aufschl. im Autoklaven, Ueberschuß an H_2SO_4 od. H_3PO_4 , so daß die Masse breiig bleibt, nach Ablassen des Druckes wird kristallisiert und im Vakuum getrocknet.
AP	1 880 470		Die Säure wird vorgewärmt.
AP	1 880 544		Ausnützung der Verdünnungswärme der Säure, zuerst Anrühren mit Wasser, dann Zugabe von konz. Säure.
AP	1 893 437		
EP	388 403		
DRP	564 222	(G. Ober & Sons Co.)	Ueberhitztes H_2O -Dampf im Autoklaven.
EP	243 192	A. Ch. Hyde	Phosphatwolken mit fein verteilten Säuren behandelt.

Oest. P.	127 379	J. Türk	Rohphosphat zusammen m. Gips, Kiserit, oder dergl. in Aufschlußsäure zerstäubt.
FP	729 233	H. C. Hilbert	Aufschluß und Trocknung auf drehenden, erhitzten Oberflächen.
DRP	553 924	G. Hedrich	Während des Aufschlusses, Durchleiten von Gasen über die Oberfläche, dadurch Verhinderung d. Schäumens.
AP	1 875 879	Tennessee Copper and Chemical Corp.	Mineralsaurer Aufschluß. Trocknung bei 100—125° bis 3—4 % H ₂ O und rasche Abkühlung. Zerkleinerung während der Trocknung.
Schwed. P.	71 649	Kemiska Patent A. B.	Trocknung durch Ausschleudern in einem erhitzten Gasstrom.

2. Anwendung der Rohphosphate ohne Aufschluss.

FP	515 276	G. Claude	Windsichtung fein gemahlener Rohphosphate.
DRP	372 565	H. Plauson	Rohphosphate, gemahlen in einer Kolloidmühle, auch mit verschiedenen Zusätzen.
FP	555 736		
AP	1 434 749		
AP	1 445 187		
FP	640 888	Soc. des Phosphates et Superphosphates de Teb-baka	Dasselbe.
DRP	435 799	W. de Haen u. F. Stimmig	Gemischt mit humushaltigen Stoffen.
Oest. P.	109 148	W. Jenisch	
FP	852 553	A. F. Meyerhofer	Mit Humus, Torf, Celluloseabfällen.
Schwz. P.	108 711		
FP	598 114	E. A. Prallon	Mit Torf, Aschen.
AP	1 261 025	J. N. Haff	Mit Humus.
DRP	421 271	Dr. Heppes & Co.	Schlickkolloide oder Faulschlamm.
DRP	378 535	R. Ganssen	Vermahlen mit Pflanzenresten und Alkalisalzen.
DRP	451 409	Eisenwerk Maximilians-hütte	Mit Alkali-, oder Erdalkalisalzen.
Schwz. P.	97 645		
FP	547 645	G. Truffaut	Mit Calciumsulfat.
FP	526 657	A. Caffin & Ch. Taquet	Mit Ammonsulfat, oder -bisulfat.
Schwz. P.	58 056	A. A. Barbieri	Mit Sulfaten, Chloriden u. s. w.
Schwz. P.	110 752	G. Garbin & S. Toniolo	Kolloidales Phosphat mit Harnstoff, Ammonnitrat oder dergl.
DRP	384 576	O. Lemmermann	Gemischt mit kolloidaler SiO ₂ .
AP	1 855 190	L. Kern	Rohphosphat + gl. Menge CaO + 5 b. 6fache Menge hydratisierter, feuchter SiO ₂ , empfohlen für saure Böden.

3. Neuerungen des Aufschlusses mit Schwefelsäure.

Belg. P.	356 000	J. A. Poud	Getrocknet bei 138°.
EP	300 956		Mit wenig H ₂ SO ₄ erhitzt auf 280°.
FP	512 788	V. Zanotti	Aufschluß mit Oleum.
FP	725 954	Phosphate Acidulating Corp.	1 T. H ₂ SO ₄ , 56° Bé + 1,33 T. Rohphosphat innig gemischt bis CaSO ₄ kristallinisch erstarrt.
AP	1 866 657	General Chemical Co.	H ₂ SO ₄ -Aufschl., von Gips getrennt, m. Alkali neutr., mit Alkalisulfat gemischt, mit C-haltigem Material erhitzt.
AP	1 870 602	A. H. Case	Rohphosphat feucht gemahlen, getrocknet, dann m. H ₂ SO ₄ von mindestens 65° Bé behandelt.
DRP	384 522	W. Bock	Abstumpfen der H ₂ SO ₄ mit Soda, Kalk oder dergl. und Darstellung von Na ₂ HPO ₄ .
DRP	402 096	Dorr G. m. b. H.	Darstellung von H ₃ PO ₄ im kontinuierlichen Dekantationsverfahren.
DRP	492 888		Gipsschlamm gewaschen u. mit HNO ₃ behandelt.
AP	1 485 406	H. H. Meyers	Gipsverwertung.
AP	1 546 946	G. Singleton	Dasselbe.
EP	253 572	E. L. Pease & D. Tyrer	«
EP	316 428	Imp. Chem. Ind.	«
FP	621 216	F. G. Liljenroth	«
FP	631 233		
FP	631 421		
FP	33 222		
Belg. P.	352 212		
Belg. P.	355 235		
EP	275 843		
DRP	528 013		
DRP	543 530		
DRP	484 336	I. G.	In Gegenwart geringer Mengen von Metaphosphorsäure, gute Filtrierbarkeit des Gipses.
DRP	493 564		
AP	1 837 304	Oberphos Co.	Superphosphatdarstellung unt. Druck.
AP	1 837 305		
AP	1 837 307		
Schwz. P.	150 904	Kemiska Patent A.B.	Aufschluß unter Druck in Gegenwart von H ₃ PO ₄ .
FP	672 846		CaSO ₄ als Anhydrit oder ½ Hydrat.
FP	672 847		Aufschluß im Autoklaven b. 137°.
FP	723 296		
EP	314 976		
EP	314 977		

AP	1 776 595	Kemiska Patenter A. B.	H_2SO_4 in Gegenwart von H_3PO_4 . Zur Stabilisierung des $CaSO_4$ -Semihydrates arbeitet man unter Bedingungen: $2p + T = 186$ (p = Konz. H_3PO_4 in Prozenten P_2O_5 , T = Stabilisierungstemp).
EP	378 670		
Dän. P.	41 199		
DRP	558 747		
FP	709 846	Kunstdünger-Patent-Verwertungs-A. G.	Bessere Absetzung des Gipses.
DRP	541 565		
FP	688 388	Chem. Fabr. Kalk G. m. b. H.	Gipsverwertung im Superphosphat.
DRP	556 145		
FP	663 900	U. Orlandi & G. Levi	Gipsverwertung, Bildung von Alkali-Ammoniumdoppelsalzen.
FP	36 386		
Schwz. P.	124 358	Lonza	Gipsverwertung, dann HNO_3 , so daß ein $Ca-NH_4$ -Nitrat-Doppelsalz entsteht, wo $Ca(NO_3)_2 : NH_4NO_3$ wie 5 : 1 ist.
Schwz. P.	148 380		
FP	679 572	T. v. Dusen Berdell	Gipsverwertung.
EP	316 583	A. Holz	Dasselbe.
FP	679 574	T. v. Dusen Berdell	Gips unter Druck mit KOH und CO_2 .
Ung. P.	101 803	derselbe u. A. Holz	Gips verarbeitet mit Diammonphosphat auf $CaHPO_4$.
DRP	539 641	H. Haunschild	Zugabe v. β -Naphthalinsulfosäure, dadurch besseres Absitzen des Gipses.
DRP	567 522	S. Wolfkowitzsch & W. Kamsolkin	Gipsverwertung, d. Kिल्schlamm verarbeitet auf $Ca(NO_3)_2$, bzw. $CaHPO_4$.
Poln. P.	14 731	I. G.	Verbesserung der Gipsfiltrierbarkeit.
AP	1 894 514	Chemical Constr. Corp.	Zentrifugieren von $CaSO_4$.

4. Aufschluss mit Phosphorsäure und Phosphatlösungen.

DRP	104 364	G. Schüler	Bis 115°.
AP	631 181		
EP	1435/1898		
DRP	224 077	H. Förster	H_3PO_4 .
FP	347 307	E. Burleigh & A. J. King	
EP	15 644/1891	Ch. Glaser	
AP	389 566		
AP	417 820		
AP	459 575		
DRP	364 523	J. Rosenthal	
AP	156 181	J. E. Siebel	
Oest. P.	4 241	Chem. Prod. Fabr. Pomerensdorf A. G.	Phosphorsäure durch Auslaugen von Superphosphat erhalten, verwendet z. weiterem Aufschluß
Oest. P.	6 864	H. Saxl, H. Kramer, L. Widrin	Hochprozentige Phosphorsäure.

AP	1 780 620	Armour Fertilizer Works	Verdünnte Phosphorsäure.
FP	634 361	Gélatine Hasselt & Vil-	
DRP	469 211	vorde, S. A.	$H_3PO_4 + H_2SO_4$.
FP	410 969	A. Ducco	
AP	655 458	H. Saxl	
AP	1 604 359	E. L. Larison	
EP	228 220	J. G. Williams & J. T. Miller	
EP	233 840	R. Runcalf, R. P. Drew & J. O. Cutter	
FP	709 225	E. Urbain	
AP	21 885	W. C. Gentles	10 % $H_2SO_4 + 90$ % H_3PO_4 , ev. P_2O_5 in H_2SO_4 .
DRP	531 798	St. Martin	H_3PO_4 in Gegenwart von Oxydationsmitteln.
AP	1 493 099	Ch. Bramson	H_3PO_4 bis zu $CaHPO_4$.
AP	140 559	B. Tanner	$H_3PO_4 +$ Kalk.
FP	712 589	Aussig	Aufschluß mit P_2O_5 .
DRP	315 393	O. Rosenthal	
AP	1 470 968	S. D. Gooch	
AP	1 583 054	B. G. Klugh	Dasselbe + Luft.
FP	406 052	G. Levi	Dasselbe + Wasser.
DRP	560 802	Soc. An. pour le Traitement des Minerais Alumino-Potassiques.	Rohphosphat im schmelzfl. Zustand gießt man in wässr. Lösung v. H_3PO_4 , so daß H_2O verdampft und eine feste Masse erhalten wird.
AP	1 837 285	Oberphos Co.	H_3PO_4 im Autoklaven.
AP	1 837 328		Dasselbe, dann Ammonsulfat.
AP	123 743	B. Tanner	$HPO_3 + NaCl$.
AP	1 145 107	T. L. Willson & M. M. Haff	$H_3PO_4 + KOH + NH_3$.
AP	1 191 615	W. H. Ross & A. R. Merz	H_3PO_4 , dann Alunit u. NH_3 -Gas.
DRP	274 865	T. L. Willson	$H_3PO_4 + NH_3$.
FP	635 523	G. Truffaut	80—85 % $H_3PO_4 + SiO_2$ u. Katalysatoren.
DRP	504 453	Th. Meyer	$H_3PO_4 + Na_2SO_4 + CaCO_3$.
FP	493 302	L. B. Basset	Aufschluß m. Ammonphosphat.
AP	1 351 672	C. C. Meigs	$H_2SO_4 +$ Alkaliphosphat.
Oest. P.	92 886	T. L. Willson	Aufschluß m. Pyrophosphorsäure.
EP	25 856		
AP	1 078 887	derselbe u. M. M. Haff	Dasselbe + NH_3 .
AP	1 146 222		
DRP	275 167		
FP	706 769	I. G.	34—42° Bé H_3PO_4 mit Alkali-, oder Erdalkalisalz auf 80—90° erhitzt, dann Rohphosphat zugegeben.

FP	720 140	I. G.	Monoammonphosphat + Ammonsulfat, Abblasen von NH_3 .
DRP	559 926	Phosphates de Tebbaka	Rohphosphat und Monocalciumphosphat.
FP	740 578	I. G.	Rohphosphat u. H_3PO_4 + $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ aufgeschl. und heiß filtriert.
EP	388 663		
FP	742 533	Norsk-Hydro	H_3PO_4 zur Entfernung der Halogene.

5. Aufschluss mit Sulfat- und Bisulfatlösungen.

DRP	36 364	M. v. Malzan	Alkalisulfat, SO_2 bis zur Zerlegung der Carbonate.
DRP	127 087	Gebr. Douglas	Alkali- oder Ammonsulfat.
EP	228 220	J. G. Williams & J. T. Miller (4)	
AP	1 042 400	J. H. Connor	Natriumsulfat, ev. verschiedene Zusätze.
AP	1 042 402		
AP	1 103 059	W. S. Landis	
EP	11 919/1901	E. Teisler	
DRP	400 410	L. Adelandato	Lösliche Sulfate mit organischen Zusätzen.
DRP	406 098		
EP	191 129		
Schwz. P.	102 289		
AP	1 042 588	S. W. Newberry & H. N. Barrett	Alkalisulfat und Wasser in oxydierender Atmosphäre.
FP	591 731	R. S. Gracie	Alkali- oder Ammonsulfat in saurer Lösung.
Oest. P.	6 120	Montan- u. Industrie G. m. b. H.	Alkali- oder Ammonbisulfat.
DRP	84 380	Th. Goldschmidt A. G.	Alkalibisulfat, viel Wasser u. Schwefel- oder Phosphorsäure.
DRP	478 387	I. G.	Alkali- oder Ammonbisulfat u. freie Säure erwärmt auf 60° kontinuierlich im Tunnelofen, dann kontinuierlich ausgelaugt.
AP	1 293 220	P. Mac G. Shuey	NAHSO_4 + H_2SO_4 .
AP	1 341 598		
EP	297 009	St. G. G. Dicker	
FP	635 919	(Chemical Products Co.)	
DRP	57 295	O. Jaehne	
EP	5111/1891		
EP	2389/1892	L. Brunner & A. Zanner	
EP	113 648	S. Crook & W. F. Gilbertson	
FP	308 298	L. A. Angibaud	
	2 494		
FP	336 872	M. Fournier	

FP	480 569	C. Deguide	
FP	491 265	P. Forestier	
AP	322 698	Dibben & Dubbs	
FP	495 926	M. Mourizard	100 kg Bisulfat in 200 L. Wasser.
AP	917 502	E. H. Strickler	NaHSO ₄ -Aufschluß, Auskristallisieren von Na ₂ SO ₄ .
AP	917 503		Dasselbe, dann mit Kohle erhitzt.
AP	744 128		NaHSO ₄ -Aufschl., Neutralisation mit Soda oder NaOH, Kristallisation von Na ₂ SO ₄ .
AP	1 379 735	G. T. Walker	NaHSO ₄ mit Dampf und Druck.
AP	75 327	G. F. Wilson	NaHSO ₄ + K-Al-Silikat.
AP	1 310 080	A. Henwood	NaHSO ₄ + NaCl.
AP	1 447 544	W. Glaser	NaHSO ₄ -Aufschl. bei 65°, Bildung von unl. Na ₂ SO ₄ . CaSO ₄ .
AP	1 747 588	General Chemical Co.	NaHSO ₄ -Aufschl., dann Umsatz mit K ₂ SO ₄ .
DRP	84 954	Vorster & Grüneberg	K ₂ SO ₄ und Zusätze.
DRP	107 511		
Schwz. P.	58 056	A. A. Barbieri	
AP	1 810 858	T. Thorsell & A. Kristenson	Aufschluß m. Mineralsäure + K ₂ SO ₄ .
FP	674 443	Armour Fertilizer Works	K ₂ SO ₄ , NH ₃ , CO ₂ .
AP	446 998	J. v. Ruymbeke	K ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ .
AP	690 049	L. Cheeseman	NaHSO ₄ -Aufschl., dann Trocknung.
FP	684 893	S. A. des Usines des Prod. Chim. d'Hautmont	KHSO ₄ .
DRP	27 076	L. Mond	Ammonsulfat.
EP	7107/1893	F. Hurter (J. Outholt)	Ammonsulfat + Dampf.
EP	7108/1893		
EP	129 306	A. T. Cocking & Kynoch, Ltd.	
AP	988 734	S. Peacock	Ammonsulfat + H ₂ O unter 80°.
FP	493 302	S. B. Basset	Ammonsulfat, Luft, Wasserdampf.
AP	1 002 143	F. W. Frerichs	
AP	1 002 198		
AP	1 251 742	H. Blumenberg jr.	
EP	313 036	F. G. Liljenroth	Gipsverwertung, Verwendung des gebildeten (NH ₄) ₂ SO ₄ zum Aufschl.
DRP	528 013		Auf 1 P ₂ O ₅ — 6 NH ₄ HSO ₄ , Mutterlauge neutr. mit NH ₃ .
AP	1 816 051	Chemical Products Co.	Dasselbe mit Gipsverwertung.
EP	297 009		NH ₄ HSO ₄ -Aufschluß, Gipsverwertung im Gegenstrom.
EP	316 428	Imp. Chem. Ind.	
FP	672 474	Kunstdünger-Patent-Verwertungs-A. G.	Aufschluß m. sauren Sulfaten, CaSO ₄ als ½ Hydrat.
DRP	564 133		Ammonphosverfahren.
DRP	302 357	Chem. Prod. Fabr. Pommernsdorf A. G.	Ammon- oder K-bisulfat.

DRP	340 595	Chem. Fabr. Kalk G. m. b. H.	$\text{NaHSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
FP	720 140	I. G.	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Abblasen v. NH_3 . Ausnützung der Hydrolyse des Sulfates.
DRP	561 716	Chemieverfahren G. m. b. H.	K_2SO_4 -Aufschluß.
FP	742 133	J. le Moniès de Sagazan	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3$, in einem Arbeitsgang ammoniakhaltiges Superphosphat.

6. Aufschluss mit schwefliger Säure und Sulfiten.

DRP	2 661	Th. Pilter	SO_2 unter Druck.
DRP	4 685	F. Vorster	Rösten mit Schwefelkies.
DRP	32 096	P. Dietrich	Bei 400° , dann geblüht.
DRP	36 364	M. v. Maltzan (5)	
DRP	37 209	G. E. Hänisch u. M. Schröder	
DRP	38 120		
DRP	52 025	G. E. Hänisch	Apparat dazu (Fällturm).
DRP	46 834	Solvay & Co.	SO_2 oder CaSO_3 .
DRP	46 835		
DRP	79 156	Grillo	
EP	814/1879	L. W. Beck	Röstofengase.
DRP	170 631	E. Bergmann u. Th. Berliner	
AP	852 371	E. Bergmann	
AP	852 372		
DRP	281 012	H. Naegell	Ges. SO_2 -Lösung, unter Minderdruck.
FP	327 669	P. de Wilde	
FP	1 407		
FP	519 569	A. Audouin	
FP	22 728		
FP	566 153	E. Urbain	SO_2 auf Phosphate in Türmen mit Wasser überrieselt.
FP	563 595	Phosphates Tunisiens	
FP	29 126		
Oest. P.	107 848	B. Bodrero	
Schwz. P.	106 786		
AP	196 881	G. L. G. Designolles	Unter Druck.
AP	789 547	R. Arens	
AP	902 425	F. J. Machalske	
AP	1 137 806	R. Stewart	
AP	1 246 636	H. H. Meyers	In Gegenwart von Sauerstoff.
AP	1 413 048	A. Matheson	
EP	158 293		

AP	1 162 802	J. G. Williams	In Gegenwart von Sulfaten in heißer Lösung.
EP	184 206		
FP	557 718		
AP	1 144 405	F. L. Willson & M. M. Haff	SO ₂ und ein Alkalisalz.
AP	1 251 741	H. Blumenberg jr.	In Gegenwart von Sauerstoff.
AP	1 588 651		SO ₂ + NaNO ₃ + (NH ₄) ₂ SO ₄
AP	1 591 271		Schmelzen mit Na ₂ SO ₄ , dann SO ₂ .
AP	1 609 239		Aufschluß bis zur H ₃ PO ₄ .
DRP	36 366	M. v. Maltzan	SO ₂ (durch Oxydation von H ₂ S), dann MgSO ₄ .
DRP	36 380		
DRP	37 333		
DRP	496 831	H. Hackl	SO ₂ + MgSO ₄ .
DRP	430 095	Landw. Warenzentrale	SO ₂ + Chloride, Nitrate, Oxalate.
DRP	105 387	Ch. Ranson & H. Gouthière	Verarbeitung des Ca-bisulfits in Sulfid und weiter in CaCO ₃ + H ₂ S.
DRP	119 327		
FP	434 944	H. V. Dunham	SO ₂ + CO ₂ .
DRP	336 507	Rheinische Gelatine-Werke G. m. b. H.	SO ₂ , dann Monocalciumphosphat.
EP	303 405	I. G.	SO ₂ , Fällung mit Ca ₃ (PO ₄) ₂ , dann NH ₄ -Salze.
EP	160 847	J. J. Morel	SO ₂ , Luft, Dampf über erhitzte Phosphate (bis 1000°) im Hargreaves-Ofen.
FP	493 617		
DRP	517 181	E. Thilo u. R. Heicke	SO ₂ -Aufschl., Ansäuern mit HCl, Wiedergewinnung von SO ₂ , Durchleiten v. Luft.
FP	650 109	Comp. des Mines de Vicoigne	SO ₂ im Autoklaven bei 30° mit NH ₄ -Salz, dann NH ₃ + CO ₂ .
FP	364 460	W. B. Chilsom	Schwefelblumen mit Oxyddationsmitteln.
AP	792 314		Erhitzen mit Schwefel, Kalk, H ₂ O.
AP	1 147 926		Schwefel und Wasserdampf.
AP	1 222 112	J. G. Lipman	Schwefel, oxydierende Bakterien und Zusätze.
AP	1 235 906		
DRP	350 879		
DRP	363 517		
AP	171 857	St. J. Ravenel	Mit Pyrit a. d. Luft liegen lassen.
AP	238 133	G. T. Levis	Dasselbe.
DRP	219 680	E. Giana	Erhitzt mit SO ₂ bis 800°. Produkt: Pyrophosphorsäure.
DRP	562 895	Landw. Zentralgenossenschaft	SO ₂ im Ueberschuß, Zugabe von Alkalien, Sulfiden oder solcher Salze, die eine schwächer flüchtige Säure als SO ₂ enthalten.

7. Aufschluss mit Schwefelwasserstoff und Sulfiden.

DRP	36 381	M. v. Maltzan	
EP	12 670/1890	J. Simpson	
EP	5 072/1890	L. Mond	
DRP	58 925	J. Simpson	
DRP	82 460	R. Holverscheit	Aufschluß mit Alkalisulfid.
AP	1 042 801		Na ₂ S und Zusätze.
AP	511 929	H. E. Alcock	BaS, dann Zersetzen des Ba-phosphates mit Schwefelsäure.
DRP	76 898	E. Bartz	Mit Leblanc-Soda-Rückständen.

8. Aufschluss mit Kohlensäure.

DRP	34 010	M. Cahen	CO ₂ unter Druck.
DRP	65 359	E. Brochon	
DRP	72 171	C. Seybold u. F. Heeder	
EP	11 804/1893		
DRP	224 077	H. Förster	
DRP	236 491	A. Hauck	CO ₂ und Luftzufuhr.
AP	164 457	A. Jas	H ₂ O mit CO ₂ gesättigt.
AP	1 158 711	S. B. Newberry &	Verbrennungsprodukte ohne reduzierende Bestandteile.
EP	13 891/1911	H. N. Barrett	
Oest. P.	65 032		
FP	430 997		
FP	434 944	H. V. Dunham (6)	CO ₂ , SO ₂ , oder SO ₃ .
FP	650 109	Comp. des Mines de Vicoigne (6)	CO ₂ oder SO ₂ mit NH ₄ -Salzen, im Autoklaven bei 30°, dann NH ₃ + CO ₂ .

9. Aufschluss mit Carbonaten und Hydroxyden.

DRP	32 898	G. Leuchs	Alkalicarbonate und Zusätze.
DRP	35 119		
AP	119 994	D. W. Prescott	Calzinierte Soda.
AP	90 057	D. Stewart	KOH, Kalk, Gips.
AP	931 846	J. H. Connor	Alkalilaugen oder -Carbonate, Kalkmilch oder Mg(OH) ₂ .
EP	363 909	Chem. Werke H. & E. Albert, A. G.	Alkalilauge, Kristallisation von Trialkaliphosphat, Gewinnung von Al ₂ O ₃ a. d. Mutterlauge durch Fällung eines in alkalischer Lösung unlösl. Phosphates.
DRP	417 416	G. E. Jacquemin	Konz. K ₂ CO ₃ -Lösung.
AP	423 320	E. R. Hodgkins	Gebrannter Kalk und Bespritzen mit Wasser.

FP	650 109	Comp. des Mines de	Im Autoklaven mit Ammonsalz, CO ₂ oder SO ₂ bei 30° und Einleiten von NH ₃ und CO ₂ oder Behandeln mit Ammoncarbonat.
FP	662 986	Vicoigne (6)	
AP	1 252 318	J. H. Blumenberg	CO ₂ + NH ₃ unter Druck, oder Ammoncarbonat, bzw. -Bicarbonat.
AP	1 127 840	M. M. Haff & T. L.	NH ₃ unter Druck.
AP	1 161 473	Willson	
DRP	547 697	I. G.	
FP	585 221	N. A. Helouis & E. A. de Lisle	
Schwz. P.	75 554	Molassine Co. Ltd.	NH ₃ und Torf.
EP	357 461	Imp. Chem. Ind.	Superphosphat, Harnstoff, Ammoncarbonat.
FP	333 347	P. Martinet & P. Trochon	Sodalösung, dann Kalk.
FP	729 464	Y. le Monies de Sagazan	Superphosphat mit Ammoncarbonat.

10. Aufschluss mit Säuren, die lösliche Ca-Salze bilden.

AP	75 339	G. F. Wilson & E. N. Horsford	Dann H ₂ SO ₄ .
EP	283 908	F. G. Liljenroth	Dann Sulfat.
DRP	542 957	Kali-Forschungsanstalt	Dasselbe.
FP	702 817	G. m. b. H.	Dann CaCl ₂ oder MgCl ₂ .
DRP	119 327	R. E. Ghislaim	Dann Kalkmilch.
EP	303 455	I. G. (6)	Fällung mit Tricalciumphosphat, dann Ammonsalze.
DRP	480 198		Abscheidung von Fe-phosphat, dann Ammon-Fe-Doppelphosphat, Verarbeitung auf Ammonphosphat.
DRP	489 651		Fällung in 2 Stufen, kalt, dann bei 60° mit Kalkmilch unter Zusatz von leicht lösl. Ca-Salzen.
DRP	492 413		Fällung mit Oxalsäure oder Oxalaten, Wiedergewinnung der Oxalsäure mit HCl oder HNO ₃ .
EP	316 605	F. C. & F. Palazzo	Fällung m. verd. Alkaliläugen, Trocknung im Vakuum.
Schwz. P.	144 099		
Schwz. P.	146 192		
Holl. P.	27 603		
FP	333 344	P. de Wilde	Dann Kalk.
EP	11 965/1891		
EP	14 194/1903		
DRP	511 214	Chemieverfahren G. m. b. H.	Dann K ₂ SO ₄ , Wiedergewinnung des K-Salzes a. d. Doppelsalz m. Gips.

FP	693 319	Soc. d'Et. pour la Fabr.	Fällung mit CuO, dann mit KOH, od.
FP	39 976	et l'Empl. des Engr.	K ₂ CO ₃ und NH ₃ - Bildung von Am-
		Chim.	monphosphat und Wiedergewinnung
			von CuO.
FP	722 012	Ruhrchemie A. G.	Fällung mit CaCO ₃ oder NH ₃ .
FP	734 824	M. Chaffette	Dann soviel NH ₃ , daß ca. 1/3 d. H ₃ PO ₄
			in der Lösung bleibt. Die Mutterlauge
			mit NH ₃ neutr. und auf NH ₄ NO ₃ ver-
			arbeitet.

11. Aufschluss mit Salzsäure, Chloriden und Chlor.

DRP	10 720	W. Hasenbach	Digerieren mit HCl unter Druck.
DRP	36 374	M. v. Maltzan	HCl, dann Kalk.
AP	819 410	A. Clemm	
AP	657 717	J. C. Wharton	HCl aus NH ₄ Cl und H ₂ SO ₄ , dann Wie-
			dergewinnung von Salmiak.
AP	1 753 478	R. D. Pike	HCl-Gas.
DRP	390 193	Rhenania	HCl-Gas in Deacon-Apparaten.
FP	595 133	N. Krantz & L. de	
		Moltke-Huitfeldt	HCl in Türmen.
DRP	397 473	Spiegelmanufaktur	HCl aus SO ₂ + Eisenchlorid, dann
		Waldhof A. G.	Wiedergewinnung von Eisenchlorid.
EP	8094/1910	M. Dittmar	Hochkonzentrierte HCl.
FP	689 351	Kali-Chemie A. G.	HCl aus KCl mit H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ oder
			HNO ₃ .
DRP	507 068	E. Frank	Bei 100° Austreiben d. HCl, dann H ₂ O-
			Zugabe u. Wasseraustreiben bei 140°.
DRP	551 258	H. Kappen	HCl aus MgCl ₂ bzw. CaCl ₂ , die Lö-
DRP	553 277		sung m. d. Rückstand der HCl-Dar-
			stellung gefällt. Wiedergewinnung v.
			HCl mit MgSO ₄ .
FP	710 132	Soc. d'Et. pour la Fabr.	18—24 %ige HCl, dadurch erhält man
		et l'Empl. des Engr.	eine Lösung mit 23—30 % CaCl ₂ , in
		Chim.	welcher das Monocalciumphosphat
			wenig lösl. ist, man trennt es v. d.
			Lösung.
FP	676 747	Soc. d'Et. Sc. et d'En-	Trennung von CaCl ₂ .
		trepr. Ind.	
FP	679 576	T. v. Dusen Berdell	HCl aus KCl und H ₂ SO ₄ . K ₂ SO ₄ mit
EP	337 415	Derselbe u. A. Holz	CaHPO ₄ gemischt.
DRP	203 758	H. Schröder	Ueberführung d. CaCl ₂ in Oxydchlorid.
FP	614 944	Prép. Ind. des Com-	
		combustibles	HCl + Alkalichloride.
FP	634 117	J. Kersten	HCl + SiO ₂ .
DRP	479 827		
DRP	491 387		
DRP	291 495	Electric Smelting &	HCl-Aufschl. + Alkalialuminate.
		Aluminium Co.	

FP	691 332	Soc. d'Et. pour la Fabr. et l'Empl. des Engr. Chim.	HCl-Aufschl., dann geglüht und mit Ammoncarbonat unter Druck behandelt, von CaCO ₃ getrennt.
DRP	71 324	C. Braconier	Aufschluß m. NH ₄ Cl-Lösung.
Russ. P.	23 417	W. G. Gulikow	Dasselbe, dann unter Druck K ₂ CO ₃ od. (NH ₄) ₂ CO ₃ .
DRP	357 763	M. Helbig	HCl-Aufschl., Ausfällen von Monocalciumphosphat mit MgCl ₂ .
DRP	361 758		CaCl ₂ , statt MgCl ₂ .
DRP	361 760		
DRP	454 419	Rhenania	Aufschluß mit MgCl ₂ -Lösung.
DRP	447 393	Aussig	Aufschluß mit MgCl ₂ in Gegenwart von HCl oder Cl ₂ .
DRP	449 288		
DRP	292 090	A. Frank	Aufschluß mit CaCl ₂ -Lösung.
AP	74 799	J. Commins	Aufschluß mit NaCl-Lösung.
AP	78 061		
DRP	561 079	I. G.	CaCl ₂ -Entfernung a. d. Aufschl. durch Tiefkühlung, unter Einleiten von HCl-Gas.
FP	735 029	Soc. d'Et. pour la Fabr. et l'Empl. des Engr. Chim.	CaCl ₂ -Lösung + HCl, mit Kalkmilch gefällt, Mutterlauge mit NH ₃ + CO ₂ , wobei CaCO ₃ und eine Lösung von NH ₄ Cl entsteht.

12. Aufschluss mit Salzsäure und Chloriden, unter Zugabe von Schwefelsäure oder Sulfaten.

AP	852 372	E. Bergmann	HCl + H ₂ SO ₄ .
AP	1 020 153	S. B. Newberry & H. N. Barrett	
AP	1 018 746	M. Dittmar	
EP	8317/1911		
AP	1 235 025	W. Glaeser	
AP	1 383 990	A. Kelly	
AP	1 428 259	F. Rusberg	
EP	8608/1912	J. Ciselet	
FP	436 551	Derselbe u. P. Noblet	
EP	2486/1913	Electric Smelting & Aluminum Co.	HCl mit wenig H ₂ SO ₄ .
DRP	11 547	H. v. Liebig	HCl + K ₂ SO ₄ .
DRP	260 994	J. Ciselet & P. Noblet	HCl + Sulfate.
DRP	388 130	Rhenania	Alkalibisulfat, Wasser, HCl-Gas.
DRP	389 082		
DRP	390 193		
DRP	398 531		
DRP	411 038		HCl + Alkali- oder Mg-Sulfat.
FP	337 402	A. Holz u. T. v. Dusen Berdell	HCl + H ₂ SO ₄ . Gips mit K ₂ CO ₃ verarbeitet.

AP	130 298	E. N. Horsford	HCl + H ₂ SO ₄ , eingedampft und mit Stärke gemischt.
FP	619 218	L. B. Basset	Verd. HCl + H ₂ SO ₄ .
DRP	107 511	L. Büchner	HCl + H ₂ SO ₄ , Wiedergewinnung von HCl.
FP	652 427	S. A. Comp. Minière du M'Zaita	HCl + (NH ₄) ₂ SO ₄ .
AP	1 351 672	C. C. Meigs	HCl, H ₂ SO ₄ , Alkalisulfat.
Poln. P.	10 694	R. May, Sp. Akc.	2HCl + K ₂ SO ₄ , oder H ₂ SO ₄ + 2KCl.
FP	679 573	T. v. Dusen Berdell	HCl + H ₂ SO ₄ , Filtrat mit Alkalihydroxyd versetzt, Alkali u. Chlor durch Elektrolyse erhalten, dann: 3 Cl ₂ + 3 SO ₂ --- → 6HCl + 3H ₂ SO ₄ .
	394 207	J. J. Th. Schloesing	CaCl ₂ , dann H ₂ SO ₄ .
Schwz. P.	128 015	Soc. d'Et. Chim. pour l'Ind.	HCl, Harnstoff, dann K ₂ SO ₄ .
Schwz. P.	130 436		Torf, Chlor, dann Sulfat.
Schwz. P.	131 109		Torf, Chlor, mit saurem K-Salz trocknen vermahlen, dann Wasserzusatz.

13. Aufschluss mit Stickoxyden und Salpetersäure.

AP	75 271	E. N. Horsford	HNO ₃ oder N-Oxyde.
AP	75 272		
AP	872 757	J. Schlutius	
EP	14 194/1903		Stickoxyde, event. in Gegenwart von Kalisalzen.
EP	26 886/1905		
EP	26 887/1905		
AP	997 968	G. Cusatelli	HNO ₃ .
AP	1 011 909	A. Bretteville	
AP	1 036 909	L. Saarbach	N-Oxyde.
AP	1 057 876	S. Peacock	HNO ₃ .
AP	1 058 145	F. W. Braun	
AP	1 292 293	A. Foß	
AP	1 530 397	S. L. A. Oden & F. Sekera	
DRP	337 154	B. A. S. F.	80 %ige HNO ₃ .
DRP	397 473	T. Twynom	HNO ₃ .
EP	6275/1914		
FP	373 955	Savigny Père et Fils	
Oest. P.	87 762	O. Nydegger u.	HNO ₃ , dann CaCO ₃ .
Schw. P.	86 567	H. Schellenberg	HNO ₃ , dann Kalk.
FP	34 007	E. J. Burban	Verd. HNO ₃ .
FP	378 931	Coignet & Cie.	
EP	5009/1896		
FP	674 403	Comp. des Mines de Vicoigne	HNO ₃ zur Zerlegung der Carbonate.
EP	247 230	Azogeno, S. A.	Nitrose Gase und Sauerstoff.

DRP	491 323	B. D. Poldevaart	Unterwasserbrenner mit N-haltigen Gasen.
Schwz. P.	44 682	Nitrogène, S. A.	HNO ₃ -Aufschl. mit Kalk gemischt.
Schwz. P.	46 525		
FP	402 688		
EP	364 033	Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H.	HNO ₃ , dann CaCl ₂ oder MgCl ₂ .
DRP	332 115	B. A. S. F.	HNO ₃ -Aufschl., dann NH ₃ od. (NH ₄) ₂ CO ₃ .
DRP	363 272	A. G. F. A.	Dasselbe.
DRP	355 180		
DRP	339 567	B. A. S. F.	Aufschl. m. HNO ₃ 33° Bé, dann Harnstoffzugabe.
FP	705 313	I. G.	HNO ₃ -Aufschluß, dann Neutralisation m. fl. NH ₃ .
EP	295 477		HNO ₃ -Aufschluß, dann NH ₄ F od. KF, CaF ₂ abgetrennt.
EP	312 169	F. Jost	HNO ₃ , NaCl, NH ₃ .
FP	676 524	Soc. d'Et. Sc. et d'Entrepr. Ind.	HNO ₃ oder nitrose Gase, dann Silikate oder saure Phosphate.
FP	676 759		
FP	731 920	E. Ch. Dubosc	Höchstens 55 %ige HNO ₃ .
Schwed. P.	70 079	Stockholms Superfosfat Fabriks A. B.	Verarbeitung d. HNO ₃ -Aufschluß auf Ammonphosphate und NH ₄ NO ₃ .
Oest. P.	85 735	Norsk-Hydro	55—65 %ige HNO ₃ .
DRP	276 814		Eindampfen d. HNO ₃ -Aufschluß.
FP	450 449		HNO ₃ in Gegenwart von NH ₃ .
Norw. P.	46 807		HNO ₃ -Aufschluß, mit NH ₃ - CaHPO ₄ ausgefällt, mit Ammoncarbonat umgesetzt, darauf wieder HNO ₃ .
DRP	217 309		Zusatz von calz. Calciumnitrat.
Schwz. P.	43 323		Verdampfen im Vakuum.
Schwz. P.	43 324		
AP	936 317	(B. F. Halvorsen)	
Schwz. P.	75 658		Zugabe von CaCO ₃ .
DRP	224 620	(C. N. Riiber)	Zugabe von Alkalicarbonat.
Schwz. P.	44 374		
DRP	221 029		
FP	738 210		Ausf. d. Kalkes als Doppelsalz mit NH ₄ NO ₃ oder Carbamid.
Ung. P.	101 130	(E. Johnson)	45—65 %ige HNO ₃ , Kristallisation v. Ca (NO ₃) ₂ . 4H ₂ O.
FP	682 423	Odda Smeltverk A. S.	Neutralisation d. Mutterlauge m. NH ₃ .
FP	702 700		Vor d. Aufschluß Glühen auf 200 bis 300°, dadurch Verhindern d. Schäumens.
FP	702 701		
FP	704 703		
FP	706 906		Aufschluß in 2 Stufen, Zersetzung d. Salze d. flüchtigen Säuren, dann Zugabe d. erforderlichen HNO ₃ -Menge.
FP	741 013		30 %ige HNO ₃ .
DRP	566 834		

FP	710 830	Odda Smeltverk A. S.	Mutterlauge m. NH_3 oder Alkalicarbonaten neutralisiert. 60—65 %ige HNO_3 , dazu Mutterlauge n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, dann abgekühlt, dadurch Absorption d. nitrosen Gase.
FP	37 771		
FP	39 073		
Schwz. P.	147 786		
EP	344 135		
EP	353 160		
EP	359 680		
EP	361 518		
DRP	559 073		
FP	682 518	J. Margoles	Aufschl. in Gegenwart von Oxydationsmitteln zur Verminderung d. N-Verluste. Zuerst Phosphat, dann Säure. Weitere Verarbeitung d. Aufschluß. Stabilisieren d. Monocalciumphosphates mit organischen Säuren.
FP	689 302		
FP	684 483		
FP	696 138		
FP	38 381		
FP	38 853		
FP	38 854		
FP	38 855		
FP	38 856		
Schwz. P.	129 011	Lonza	Zugabe von Harnstoff. Weniger Wasser, als d. Kristallwasser d. Komponenten entspricht. Verbesserung d. Streufähigkeit durch Oelen u. s. w.
Schwz. P.	129 891		
Schwz. P.	136 930		
Schwz. P.	136 933		
Schwz. P.	137 748		
Schwz. P.	137 749		
Schwz. P.	140 433		
Schwz. P.	147 805		
Schwz. P.	150 627		
Schwz. P.	151 688		
Oest. P.	121 238		
FP	665 539		
FP	698 914		
DRP	502 435		
Belg. P.	356 562		
Dän. P.	41 888		
AP	1 849 508	du Pont	Entwässerung m. Harnstoff unter 40° . Zugabe von Alkalisalzen. Verbesserung der Streu- und Lagerfähigkeit durch Behandeln mit trockenem Staub. Trocknung durch Zerstäubung. 2—3 Mol. H_2O pro $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Behandeln mit Nitraten.
AP	1 849 703		
AP	1 849 704		Zugabe von bas. Phosphat, z. B. Thomasmehl z. Erhö. der Streufähigkeit. HNO_3 -Aufschl. noch warm (über 40°) mit NH_3 . CO . ONH_4 gemischt. HNO_3 -Aufschl. mit NH_3 - Monocalciumphosphat gefällt, filtriert u. weiter das Dicalciumphosphat gefällt, das letzte mit Rohphosphat gemischt und mit HNO_3 zersetzt. HNO_3 im Ueberschuß, dann m. NH_3 gefällt das CaHPO_4 . HNO_3 -Aufschluß, dann nacheinander Mono- und Dicalciumphosphat m. NH_3 gefällt.
FP	726 020		

FP	739 744	du Pont	HNO ₃ -Aufschluß, dann (NH ₄) ₂ HPO ₄ , Abscheidung v. 5 [Ca(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O]. NH ₄ NO ₃ . Die Mutterlauge mit NH ₃ neutr., wobei der Rest von Ca und Fe ausfallen.
----	---------	---------	--

14. Aufschluss mit Salpetersäure unter Zugabe von Schwefelsäure oder Sulfaten.

AP	75 271	E. N. Horsford (13)	HNO ₃ + H ₂ SO ₄ .
AP	75 272	(13)	
AP	76 763		
AP	75 339	Derselbe u. G. F. Wilson (10)	
AP	997 968	G. Cusatelli (13)	H ₂ SO ₄ + wenig HNO ₃ .
FP	419 716		
Schwz. P.	57 308		
DRP	236 850		
EP	352 739	Imp. Chem. Ind.	H ₂ SO ₄ nur für flüchtige Säuren, dann HNO ₃ .
DRP	440 001	Rhenania-Kuhnheim	1 Teil Gloversäure + 1 Teil 50 %ige HNO ₃ (39 % H ₂ SO ₄ + 25 % HNO ₃), oder 100 Teile H ₂ SO ₄ 66° Bé + 180 Teile 50 %iger HNO ₃ (34 % H ₂ SO ₄ + 32 % HNO ₃), dazu Alkalisulfat.
DRP	300 697	E. Reinau	Mutterlauge d. Salpetersäureherstellung (gemischte Sulfate + HNO ₃).
DRP	301 703		
FP	663 512	F. Uhde	HNO ₃ + H ₂ SO ₄ , Verwertung d. Gipses, dann CaCO ₃ .
FP	36 399		
FP	679 575	T. v. Dusen Berdell	HNO ₃ + H ₂ SO ₄ , Mutterlauge mit Alkalinitrat.
EP	306 103	Stockholms Superfosfat	HNO ₃ + H ₂ SO ₄ , dann (NH ₄) ₂ CO ₃ , so daß (NH ₄) ₂ SO ₄ : NH ₄ NO ₃ = ca. 1:2, auch Zusatz von Alkalisulfaten.
Schwed. P.	71 924	Fabriks A. B.	
AP	1 833 680	O. Kaselitz & F. Pohle	50 %ige HNO ₃ + Alkalisulfat.
DRP	545 585	Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H.	HNO ₃ + Sulfate, dann NH ₃ , od. NH ₄ -Salze.
DRP	405 832	Rhenania	K- oder NH ₄ - oder K-Mg-Sulfat.
DRP	416 820		
DRP	418 874		
Schwz. P.	93 587		
Schwz. P.	94 974		
AP	1 517 687	(G. A. Voerkelius)	HNO ₃ + K ₂ SO ₄ .
FP	684 252		Auf 1 P ₂ O ₅ — 4HNO ₃ + 2(NH ₄) ₂ SO ₄ + 4KCl.
FP	670 307	I. G.	HNO ₃ + K ₂ SO ₄ .
FP	682 028	Chemieverfahren G. m. b. H.	HNO ₃ + K ₂ SO ₄ , Zurückgewinnung von K ₂ SO ₄ .
Schwz. P.	150 317		HNO ₃ + K ₂ SO ₄ , dann NH ₃ .
Tsch. P.	33 993		

EP	302 148	Chemieverfahren G. m. b. H.	
EP	329 630		
EP	333 797		$\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$, dann Mg-Salz, Gewinnung von KNO_3 .
DRP	539 252		
DRP	561 716		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{HNO}_3$.
FP	698 155	Kunstdünger-Patent-Verwertungs A. G.	HNO_3 , K_2SO_4 .
AP	1 821 859	T. Thorsell u. A. Kristensson	
EP	366 737	Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H.	HNO_3 . K_2SO_4 , NH_3 .
FP	710 932		
FP	710 933		
AP	1 788 828	I. G.	
Schwz. P.	138 027	Soc. d'Et. Chim. pour l'Ind.	HNO_3 , KHSO_4 .
EP	361 518	Odda Smeltverk, A. S.	Nach d. Abtrennen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Zugabe von K_2SO_4 zur Mutterlauge.
FP	702 700	(13)	
FP	708 904	Metallgesellschaft A.G.	$\text{HNO}_3 +$ lösl. Sulfate, Mutterlauge z. weiteren Aufschluß.
FP	643 178	Unac, S. A.	$\text{HNO}_3 +$ Ammonsulfat.
FP	39 683		
FP	673 053	L'Azote Français	HNO_3 v. 36—40° Bé + Ammonsulfat.
EP	450 449	Norsk-Hydro	Verd. $\text{HNO}_3 +$ Ammonsulfat.
AP	1 058 037	E. Collet	$\text{HNO}_3 +$ Ammonsulfat od. -Carbonat.
DRP	383 192	B. A. S. F.	HNO_3 , dann NH_3 , oder dessen Salze, dann Ammonsulfat, so daß ein Doppelsalz $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ entsteht.
EP	349 224	Imp. Chem. Ind.	HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, dann Fe-nitrat, Fe-phosphat abgetrennt.
FP	680 606	F. Uhde	HNO_3 , Alkali- od. Ammonsulfat, dann Mg-Salz.
FP	684 483	J. Margoles (13)	HNO_3 -Aufschl., dann Na_2SO_4 , Trennung v. Gips. Mutterlauge m. KCl.
EP	336 692	A. Holz & T. v. Dusen Berdell	$1 \text{H}_2\text{SO}_4 + 4 \text{HNO}_3$, Mutterlauge mit KOH oder K_2CO_3 versetzt.
EP	344 135	Odda Smeltverks A. S. (13)	Mutterlauge m. H_2SO_4 oder Sulfaten, Abdestillieren der HNO_3 .
DRP	490 566	Dorr G. m. b. H.	In Dorr-Dekantatoren m. H_2SO_4 , HNO_3 und Ammonsulfat.
DRP	542 588	F. G. Liljenroth	$\text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
EP	329 939	Chemieverfahren G. m. b. H.	HNO_3 , dann $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$, nach Abtrennung von Gips- K_2CO_3 .
Poln. P.	15 334		
Poln. P.	15 380		
Norw. P.	46 926	Stockh. Superfosfatfabriks A. B.	$2 \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, Zugabe von H_2PO_4 oder Phosphate, so daß $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1:0,5$, dann NH_3 oder $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

15. Elektrolytische Aufschlussverfahren.

DRP	146 060	W. Palmaer	Elektrolyse d. salzsauren Aufschluß
	157 150		(bzw. Aufschluß mit elektrolytisch er-
AP	748 523		zeugten HClO_4).
AP	747 886	Derselbe u. J. G. Wi-	
		borgh	
AP	178 024	A. Clemm	
EP	9443/1905		
DRP	163 628	C. A. R. Steenstrup	SO_2 -Aufschl., dann Elektrolyse.
AP	690 048	L. Cheeseman	NaHSO_4 -Lösung, dann Elektrolyse.

16. Darstellung des Präzipitates (vgl. auch Abschnitt 6).

EP	13 842/1893	T. Chandelon	Verd. H_2SO_4 , dann Kalk.
EP	19 574/1900	J. Hughes	
AP	125 613	N. A. Pratt	
AP	126 904		
AP	211 238	J. Jugmanson	
AP	1 493 100	Ch. Bramson	
AP	736 730	G. Hoyermann	Direkt mit H_2SO_4 .
AP	1 351 672	C. C. Meigs	Direkt mit H_2SO_4 , dann m. Na_2SO_4 ge-
			mischt.
AP	29 603/1930	A. B. Adams	
AP	972 567	S. B. Newberry	Fällen mit Kalk, Soda, od. Pottasche.
AP	978 193		
AP	1 372 051	F. J. Tromp	Fällen m. Alkalicarbonat und Kalk
			(20 P_2O_5 : 30 CaO : 4 Carbonat).
DRP	51 738	C. E. D. Winssinger	Schwefelsäure, Soda, Kalk.
FP	333 347	P. Martinet & P. Tron-	Fällung m. Sodalösung und Kalk.
		chon	
DRP	361 760	M. Helbig (11)	Fällung m. CaCl_2 .
DRP	389 754	Eisenwerk Maximilians-	Fällung mit basischer Schlacke und
		Hütte	Kalk.
DRP	313 964	Chem. Fabrik Buden-	H_2SO_4 -Aufschluß, ohne Gipstrennung,
		heim A. G.	Zugabe v. Alkallauge oder Alkalicar-
			bonat, dann Abfiltrieren von Gips.
EP	13 350/1912	H. V. Dunham	Auslaugen von Superphosphat, dann
			Erhitzen.
FP	663 660	F. C. & F. Palazzo	Auslaugen von Superphosphat, Fälln
DRP	534 913		mit Tricalciumphosphat und Trocknen
			im Vakuum.
DRP	25 151	E. Lombard de Bouquet	Fällen mit Calciumsulfhydrat.
DRP	6 127	Lauensten (11)	HCl , NaOH .
DRP	17 168	Drevertmann (11)	HCl , K_2S .
DRP	364 523	J. Rosenthal (4)	Rohphosphat und Phosphorsäure.
AP	1 493 099	Ch. Bramson (4)	

AP	140 559	B. Tanner (4)	H ₃ PO ₄ -Aufschl. + Kalk.
AP	1 348 495	C. C. James	Saures Phosphat + Kalk.
AP	1 818 114	Swann Research Inc.	H ₃ PO ₄ + CaO (5 % Ueberschuß), Trocknung d. Zerstäubung.
FP	679 572	T. v. Dusen Berdell (3)	H ₃ PO ₄ + CaO od. CaCO ₃ . Das CaHPO ₄ ,
FP	679 574	(3)	auch gemischt m. Sulfaten u. Nitra-
FP	679 576	(11)	ten. Auch HCl-Aufschl., dann Kalk-
FP	679 577		milch.
EP	336 692	Derselbe u. A. Holz (14)	Aufschl. m. H ₂ SO ₄ , HCl od. HNO ₃ ,
EP	337 402	(12)	Fällung m. KOH od. K ₂ CO ₃ .
EP	337 415	(11)	
EP	1435/1898	G. Schüler (4)	Rohphosphat, H ₂ PO ₄ , CaO od. CaCO ₃ .
AP	418 259	C. E. D. Winssinger	Rohphosphat, Na ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ , CaO.
FP	333 344	P. de Wilde (10)	Aufschl. m. HCl od. HNO ₃ , dann Kalk.
EP	11 965/1891	(10)	
EP	14 194/1903	(10)	
DRP	119 327	R. E. Ghislaim (10)	
EP	303 455	I. G. (10)	Aufschl. w. o., Fällung m. Tricalcium-
			phosphat, dann Ammonsalze.
DRP	489 651	(10)	Aufschl. w. o., fällen in zwei Stufen, zuerst kalt, dann bei 60° m. Kalkmilch od. CaCO ₃ unter Zusatz v. löslichen Ca-Salzen.
Holl. P.	27 603	F. C. & F. Palazzo (10)	Aufschluß w. o., dann mit 12 %igem
EP	316 605	(10)	Ammoniak od. Alkalilaugenlösung fäl-
Schwz. P.	144 009	(10)	len und im Vakuum trocknen.
Schwz. P.	146 192	(10)	
FP	722 012	Ruhrchemie A. G. (10)	Aufschluß w. o., dann CaCO ₃ od. NH ₃ .
EP	364 033	Kali-Forschungs- (13)	Aufschluß w. o., dann CaCl ₂ .
FP	702 817	Anstalt G. m. b.H. (10)	
	581 655	Baert	Aufschluß mit H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ .
DRP	10 720	W. Hasenbach (11)	HCl, Kalk.
DRP	36 374	M. v. Maltzan (11)	
	360 357	J. J. Th. Schloesing	
AP	657 717	J. C. Wharton (11)	w. o., HCl aus NH ₄ Cl und H ₂ SO ₄ , dann Wiedergewinnung v. Salmiak durch Einleiten von CO ₂ .
AP	1 235 025	W. Glaeser (12)	HCl, H ₂ SO ₄ , CaO.
AP	462 366	J. Simpson (12)	HCl, Na ₂ SO ₄ , CaO.
AP	995 894	W. Palmaer	HCl, NaOH.
AP	1 753 478	R. D. Pike (11)	HCl-Gas, Kalk.
AP	1 020 153	S. B. Newberry & H. N. Barrett	HCl, H ₂ SO ₄ , CaO.
DRP	276 814	Norsk-Hydro (13)	Eindampfen des HNO ₃ -Aufschlusses.
FP	708 904	Metallgesellschaft (14)	HNO ₃ -Aufschl., lösliche Sulfate, Mut- terlauge zum weiteren Aufschluß.
FP	34 007	E. J. Burban (13)	HNO ₃ , Kalk.
FP	38 853	J. Margoles (13)	
FP	38 854	(13)	
FP	38 855	(13)	

AP	1 057 876	S. Peacock	
EP	146 097	Nitrum A. G. (Joint Stock Co.)	HNO ₃ , CaCO ₃ .
Schwz. P.	86 567	O. Nydegger u. H. Schellenberg (13)	
Schwz. P.	44 374	C. N. Riiber (13)	HNO ₃ , Soda.
DRP	224 620		Fällen mit Thomasschlacke.
DRP	221 029	(13)	
Norw. P.	46 807	Norsk-Hydro (13)	HNO ₃ , NH ₃ , mit (NH ₄) ₂ CO ₃ umgesetzt und wieder HNO ₃ .
EP	359 680	Odda Smeltverk A. S.	HNO ₃ , Trennung von Ca(NO ₂) ₂ , Mutterlauge mit NH ₃ oder (NH ₄) ₂ CO ₃ .
EP	353 160	(13)	
DRP	332 115	B. A. S. F. (13)	HNO ₃ -Aufschl. bis zu Dicalciumphosphat, dann NH ₃ oder (NH ₄) ₂ CO ₃ .
FP	394 207	J. J. Th. Schloesing (11)	CaCl ₂ -Lösung, dann H ₂ SO ₄ .
FP	714 338	Phosphates Tunisiens	(NH ₄) ₂ HPO ₄ + Ca(NO ₃) ₂ in Lösung, dann getrocknet.
Ung. P.	101 803	T. v. Dusen Berdell u. A. Holz (3)	Aus Gips und Diammonphosphat.
FP	663 512	F. Uhde (14)	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , CaCO ₃ .
FP	36 399	(14)	
FP	725 278	E. Urbain	Aus Mg-NH ₄ -Phosphat und Gips.
DRP	517 181	E. Thilo u. A. Heicke (6)	SO ₂ , Ansäuern mit HCl.
DRP	69 491	H. & E. Albert	H ₃ PO ₄ + Alkalisulfat + Kalk.
DRP	292 530	H. Hilbert	Aufschluß mit H ₃ PO ₄ , NH ₃ .
DRP	469 211	Gélatines Hasselt (4)	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , Fällung m. Tricalciumphosphat.
FP	634 361	& Vilvorde (4)	
DRP	553 379	I. G.	Auswaschen des Niederschlages mit einer gesättigten Lösung von CaHPO ₄ bei pH = 4, oder etwas darunter. Diese Lösung erhält man durch behandeln von Ca(H ₂ PO ₄) ₂ mit Wasser. Dadurch erzielt man gleichbleibende Zitratlöslichkeit.
AP	1 699 393	Barrett Co.	NH ₃ , H ₃ PO ₄ , CaSO ₄ ----> CaHPO ₄ + (NH ₄) ₂ SO ₄ .
FP	722 012	Ruhrchemie (10)	Fällung mit CaCO ₃ , NH ₃ oder dgl.
FP	726 020	du Pont (13)	HNO ₃ , dann nacheinander Mono- und Dicalciumphosphat mit NH ₃ gefällt.
AP	1 849 703	(13)	
AP	1 849 704	(13)	HNO ₃ im Ueberschuß, mit NH ₃ gefällt.
DRP	559 926	Phosphates de Tebeka (4)	Rohphosphat und Monocalciumphosphatlösung, so daß das Carbonat in CaHPO ₄ übergeht.
DRP	561 284	J. C. Pflüger	CaSO ₄ , NH ₃ , Ca(H ₂ PO ₄) ₂ unter Kühlung, Auslaugen v. (NH ₄) ₂ SO ₄ .
FP	731 920	E. Ch. Dubosc	55 %ige HNO ₃ .
FP	734 824	M. Chaffette (10)	
FP	735 029	Soc. d'Et. pour la Fabr. et l'Empl. des Engr. Chim. (11)	

DRP	564 762	Chem. Fabr. Kalk G. m. b. H.	Monocalciumphosphat und NH ₃ .
EP	388 663	I. G.	Aufschluß mit H ₃ PO ₄ und Monocalciumphosphat, Filtrat nach Zusatz v. H ₃ PO ₄ , wieder zum Aufschluß.

17. Verschiedene Aufschlussverfahren.

DRP	55 926	A. Memminger	Flußspat mit Schwefelsäure.
AP	445 567		
EP	9129/1890		
AP	1 313 379	J. Hechenbleikner	Flußsäure.
FP	414 521	M. Dittmar	
Schwz. P.	56 143		
AP	1 326 533	S. S. Sadtler	Kieselflußsäure und Flußsäure.
FP	327 669	P. de Wilde (6)	Essig- oder Ameisensäure.
DRP	510 097	E. Streicher	Aufschluß mit sauren Wässern der organischen Abfalllösungen in zwei Stufen, zuerst in Stücken, dann gemahlen.
DRP	305 120	Rhenania	Aufschluß mit verzuckerter Cellulose.
DRP	23 397	E. Winkelhofer	Aufschluß mit Zuckerlösung.
EP	18 999/1913	A. Dickson	Aufschluß mit Abwässerschläm.
AP	1 255 829	H. Blumenberg	Aufschluß mit Säureschlamm von der Oelreinigung.
FP	663 863	B. Bodrero	Schwefelsäure und kolloidaler S.
Schwz. P.	122 821	Comp. de l'Azote et des Fertilizants, S. A.	Aufschluß mit Säure in Gegenwart eines Ammonsalzes bei 20—100°.
EP	359 020	Imp. Chem. Ind.	Aufschluß mit Lösungen, die NH ₃ enthalten, oder mit NH ₄ NO ₃ -Schmelzen.
DRP	228 549	N. A. Langlet	Aufschluß mit Ammonsalzen.
DRP	114 397	W. Jüssen u. R. Dorsch	Aufschluß mit Kainitlösungen.
DRP	156 356	E. Meusel	Aufschluß mit Lösungen von Eisenchlorid, -sulfat, oder -nitrat.
Oest. P.	22 733		
DRP	76 898	E. Bartz (7)	Aufschluß mit Salpeter.
DRP	355 180	A. G. F. A.	
DRP	413 729	Henkel & Cie., G. m. b. H.	Aufschluß mit festen Alkalisilikaten und Wasser bei 100°.
AP	1 845 018	W. Eggert	Rohphosphat, Feldspat, H ₂ SO ₄ v. 50° Bé, im Autoklaven 1—3 Stunden auf 120—170° erhitzt.
FP	570 704	G. Truffaut	Chlorkalk, Gips, MgCO ₃ , Sylvinit, Katalysatoren (Cu, B, U, Mn, Zn, Fe).
DRP	341 933	Norsk-Hydro	HNO ₃ auf Cyanamid, d. Einwirkungsprodukte mit Rohphosphat gemischt.
AP	1 495 270	J. N. A. Stillesen	Rohphosphat, Calciumcyanamid, CO ₂ , Wasser.
AP	1 542 986	J. Breslauer & G. Darier	Dasselbe + Kalisalz.

AP	1 350 951	J. N. Carothers	HNO ₃ -Aufschl., dann Calciumcyanamid.
AP	1 354 719	A. C. Bohre	HNO ₃ -Aufschl., dann Harnstoff, Cyanamid.
DRP	303 854	A. G. f. Stickstoffdünger	Mineralsaure Harnstoffsalze.
AP	1 062 869	T. L. Willson & M. M. Haff	Superphosph., Ammoniak, Stickoxyde.
AP	1 857 470	American Agricultural Chemical Co.	Extraktion der H ₃ PO ₄ mit org. Lösungsmittel, die mit H ₂ O nicht mischbar sind.
AP	1 104 326	H. Stolzenberg	Waschwässer der Zuckerrüben oder Schlempe.
DRP	30 748	F. L. Harris	Aufschluß mit Wasser bei 120°.
DRP	436 280	Ch. Milberg	Fällung der H ₃ PO ₄ mit Pb-Salz und Regenerierung der H ₃ PO ₄ und der Pb-Verbindung.
DRP	545 428	Soc. d'Et. pour la Fabr. et l'Empl. des Engr. Chim.	Dasselbe.
AP	1 857 571	American Agricultural Chemical Co.	Saure Phosphate, insbesondere Ca(H ₂ PO ₄) ₂ mit Gaswasser neutralisiert und pro 1 Mol H ₂ O — 2 Mol SO ₂ zugeben.
FP	726 983	Chem. Fabr. Kalk	Saurer Aufschl., dann NH ₃ im Gegenstrom bei 75°, so daß 1—2 Mole NH ₃ auf 1 Mol P ₂ O ₅ .
FP	726 984	G. m. b. H.	
FP	383 434		
DRP	555 815	H. Koppers A. G.	Rohphosphat m. NH ₄ -Salzen d. Schwefelsauerstoffsäuren (SO ₂ , Thio-, Polithionsäure) oberhalb 140° unt. Druck. Die Lösung von S und CaS getrennt.
AP	1 872 024	Internat. Agricultural Corpor.	Saurer Aufschluß, dann NH ₃ im Gegenstrom.
DRP	549 646	Soc. d'Et. pour la Fabr. et l'Empl. des Engr. Chim.	Beisalz + HCl.
DRP	564 441		
DRP	545 428	(P. Jolibois & E. Chandron)	
FP	737 476	J. Roßmann	Rohphosphat bei 250° im Autoklaven mit Ammoncarbamat = Ammonphosphat.
DRP	563 067	E. Streicher	Aufschl. m. sauren Abfallaugen, dann Zugabe von Torf, Feinmull, Kali- und Ammonsalzen, auch phenolhaltige Teeröle.
DRP	555 087	I. G.	KCl, H ₃ PO ₄ , CaSO ₄ , Wasserdampf: Tri-, Di- und Monocalciumphosphat + K ₂ SO ₄ + HCl.
DRP	560 910	Soc. d'Et. Sc. et d'Entrepr. Ind.	KCl, NaCl, HNO ₃ , Rohphosphat: Dicalciumphosphat, dann NH ₃ + CO ₂ .
DRP	562 634		
DRP	563 695	Soc. Grande Paroisse	Dicalciumphosphat + KCl + NH ₃ + CO ₂ .