Über einige Verbindungen im System $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ und ihre Beziehungen zur Thomasschlacke.

Von TH. DIECKMANN und ED. HOUDREMONT.

Mit 7 Figuren im Text.

Von den im binären System $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ bestehenden Verbindungen findet sich in der Natur keine in reiner Form. Der wichtigste und fast der einzige phosphatführende Bestandteil der magmatischen Gesteine, der Apatit, in seiner feinkrystallinischen Varietät Phosphorit genannt, ist ein halogenhaltiges Phosphat von der Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{Cl}, \text{F})_2 \cdot 3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$. Da nun die ungeheuren, auf der ganzen Welt verteilten Phosphatablagerungen, die als Rohmaterial für die Industrie der künstlichen Düngemittel eine hohe technische Bedeutung haben, sämtlich ihr Entstehen dem Apatit verdanken,¹⁾ enthalten auch sie in den meisten Fällen Halogen, und zwar vorwiegend Fluor neben anderen Verunreinigungen wie Eisenoxyd und Tonerde. Diese Rohphosphate können bekanntlich wegen ihrer Unlöslichkeit nicht ohne weiteres zur Düngung verwendet werden, sie werden durch einen Aufschluß mit Schwefelsäure in ein Gemisch von Mono-Calciumphosphat $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und Di-Calciumphosphat CaHPO_4 , in das sogenannte Superphosphat übergeführt.

Im Gegensatz zu diesen natürlichen Phosphaten bedarf das Thomasmehl, die beim Frischen phosphorhaltigen Roheisens nach dem Thomasverfahren fallende Schlacke, einer solchen chemischen Vorbehandlung nicht, sondern kann nach genügend feiner Vermahlung ohne weiteres als Düngemittel verwendet werden. Durchschnittlich enthalten solche Schlacken etwa 6—12% SiO_2 , 12 bis 22% P_2O_5 , 44—48% CaO .²⁾

Naturgemäß war dieses Verhalten seit der Einführung des Thomasverfahrens in die Stahlindustrie Anlaß zu einer sehr großen Zahl von Untersuchungen, die sich mit der Konstitution der Thomasschlacke beschäftigten.

¹⁾ ULLMANN, *Enzykl. der techn. Chemie* 4 (1916), 226.

²⁾ MATHESIUS, *Eisenhüttenwesen*, Leipzig 1916, Verlag Springer, S. 302.

CARNOT und DAUBREE¹⁾ stellten in der Schlacke mehrere Kristallarten fest, darunter eine blaue, anscheinend rhombisch kristallisierende, von der Zusammensetzung 5CaO , P_2O_5 , SiO_2 , bzw. 3CaO , P_2O_5 , 2CaO , SiO_2 . Sie gaben unter der Annahme, daß es sich hier um ein Kalksalz einer Silikophosphorsäure handele, der ersten Formulierung den Vorzug.

HILGENSTOCK²⁾ isolierte aus der Schlacke rhombische Täfelchen in größerer Menge; nach seiner Analyse hatten sie die Zusammensetzung 4CaO , P_2O_5 . Auch BÜCKING und LINCK³⁾ fanden das vierbasische Phosphat, aus ihren Untersuchungen zogen sie ferner den Schluß, daß die Thomasphosphate apatitähnliche Gebilde seien.

Einen weiteren, hexagonal kristallisierenden Bestandteil, der außer Phosphorsäure wechselnde Mengen Kieselsäure enthielt, entdeckten STEAD und RISDALE.⁴⁾ FÖRSTER⁵⁾ versuchte zur Erklärung der Phosphate eine fünfbasische Phosphorsäure heranzuziehen.

Eine große Rolle in der Literatur über die Thomasphosphate spielt die Theorie des angeblichen Polymorphismus des Tetraphosphates, für den aber von keiner Seite einwandfreie Beweise erbracht sind. HILGENSTOCK⁶⁾ nahm drei polymorphe Formen an und erklärte die in den CARNOTSchen Kristallen gefundene Kieselsäure für eine Verunreinigung. In geschmolzenem Tetraphosphat erhielt er an Stelle der rhombischen Tafeln hexagonale Nadeln, die er für eine besondere Modifikation der Verbindung hielt; es wird jedoch wahrscheinlich Apatit gewesen sein, da er zur Verflüssigung des schwer schmelzbaren Tetraphosphats Flußspat zugeben mußte, so daß das Schmelzprodukt 5—6% Fluor enthält. KROLL⁷⁾ bestritt die Polymorphie des Tetraphosphats durchaus und wies auf die große Ähnlichkeit der STEADSchen Kristalle mit dem Apatit hin.

Zahlreiche andere Arbeiten behandeln weiterhin die Frage der Löslichkeit der Thomasphosphate in 2%iger Zitronensäure, die bekanntlich im Handel als Wertmaßstab für die Düngewirksamkeit der Thomasschlacke benutzt wird.

¹⁾ C. R. 97 (1883).

²⁾ Stahl u. Eisen (1883), 498.

³⁾ Stahl u. Eisen (1887), 245.

⁴⁾ The Iron and Steel Institute (1887) I, 222.

⁵⁾ Z. angew. Ch. (1892), 13.

⁶⁾ Stahl u. Eisen (1887), 557.

⁷⁾ The Iron and Steel Institute (1911) II, 126.

Nach HOYERMANN¹⁾ fällt die Zitronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure mit dem Gehalt an freiem Kalk und steigt mit dem Kieselsäuregehalt der Schlacke. Als Beleg führte er einen im Peiner Stahlwerk gemachten Versuch an, bei dem durch Zusatz von Sand zu der noch flüssigen Thomasschlacke die Löslichkeit von 58 bis 85% gestiegen und der Gehalt an freiem Kalk von 11% auf 0,7% gefallen sei. Nach den Untersuchungen BLOMES²⁾ ist der eigentliche Träger der Zitronensäurelöslichkeit in der Thomasschlacke die Verbindung $5\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Sie bildete sich bei seinen Versuchen bei der langsamen Abkühlung einer Schmelze, die aus $4\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-2CaO-SiO}_2$ bestand, unter Abscheidung eines Mols freien Kalks. Sie erwies sich als nahezu vollkommen in 2%iger Zitronensäure löslich, während für das reine Tetraphosphat nur eine geringe Löslichkeit (50%) gefunden wurde.

Aus dieser Übersicht geht hervor, daß die bisherigen Untersuchungen noch keine vollkommene Klarheit über die in der Thomasschlacke enthaltenen Verbindungen und ihr Verhalten gebracht haben. Diese Unklarheit war die Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit, die, ausgehend von der Untersuchung einiger Verbindungen des Systems $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, auch einen Beitrag zur Kenntnis der Thomasschlacke liefern sollte.

Zunächst wurde das dreibasische Calciumphosphat untersucht. Als Ausgangsmaterial diente ein Präparat „zur Analyse“ von KAHLBAUM, das bei der Untersuchung folgende Werte, bezogen auf die lufttrockne Substanz, ergab:

	$\text{CaO} = 49,7\%$
	$\text{P}_2\text{O}_5 = 41,6\%$
	$\text{H}_2\text{O} = 8,5\%$
Verunreinigungen $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3,$	$\text{SiO}_2 = 0,1\%$
	Sa. 99,9%

Die Substanz entsprach nach dem Trocknen bei 95° nahezu der Zusammensetzung des Monohydrates $3\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$, das nach BASSET³⁾ beim Versetzen neutraler Calciumsalzlösungen mit tertiärem Alkaliphosphat ausfällt. Etwa 1% Wasser wurde, wie auch von anderer Seite bereits angegeben war, so hartnäckig festgehalten, daß es erst nach Zusatz von reiner Kieselsäure durch Erhitzen auf 1100° entfernt werden konnte. Das Verhältnis $\text{CaO:P}_2\text{O}_5$ beträgt 1,186, stimmt also mit dem theoretischen 1,182 befriedigend überein.

¹⁾ Z. angew. Ch. (1895), 111.

²⁾ Doktordissertation technische Hochschule, Berlin 1910.

³⁾ Z. anorg. Ch. 59 (1908), 11; Journ. of chem. Soc. 1917.

Da Vorversuche ergeben hatten, daß die Löslichkeit des dreibasischen Phosphates in 2%iger Zitronensäure merklich durch die Erhitzung beeinflußt wurde — die Löslichkeit im ungeglühten Produkt betrug 94%, im geglühten nur 72% —, wurde sie in einer Versuchsreihe nach dem Erhitzen auf verschiedene Temperaturen nach der bekannten sogenannten Verbandsmethode von WAGNER bestimmt.

Das in einem Platingeß befindliche Phosphat wurde auf Temperaturen bis zu 1100° in einem Heräusofen erhitzt; für höhere Temperaturen gelangte ein Ofen für flammenlose Oberflächenverbrennung nach SCHNABEL zur Verwendung. Eine weitere Erhöhung der Temperatur wurde wegen der Nähe des Platinschmelzpunktes vermieden. Die Dauer der Erhitzung betrug jeweils vier Stunden.

An dieser Stelle sei eine kurze Beschreibung des SCHNABELschen Ofens eingeschoben, der anscheinend noch wenig für Laboratoriumszwecke benutzt wird. Das Prinzip dieser reinen Leuchtgas-Luftfeuerung ist folgendes: ein Gas-Luftgemisch in theoretisch richtiger Zusammensetzung (weder Gas- noch Luftüberschuß) wird mit einer die Zündgeschwindigkeit überschreitenden Strömungsgeschwindigkeit in eine Schüttung gekörnter, feuerfester Substanz eingeblasen und darin verbrannt. Dadurch wird eine nahezu vollständige Verbrennung ohne Luftüberschuß, annähernd die theoretische Höchsttemperatur und eine starke Wärmestrahlung innerhalb der Masse erreicht. Offenbar entsteht durch den wiederholten Aufprall des Gasgemisches auf die körnige Masse eine heftige Durchwirbelung der Gase, die die Verbrennung beschleunigt; im Innern der Masse bildet sich ferner eine Zone hoher Temperatur, wodurch der Luftüberschuß gegenüber einer bei niedriger Temperatur verlaufenden Verbrennung wesentlich verringert wird.¹⁾

Das Gas-Luftgemisch kann entweder durch einen Kompressor, der gleichzeitig Gas und Luft ansaugt, verdichtet werden, es genügt aber auch ein an eine Druckluftleitung angeschlossener Injektor, in welchem die Luft sich das Gas aus der Leitung selbst ansaugt. Der Betriebsdruck beträgt etwa 1,5—2 Atmosphären.

Die Inbetriebsetzung des Ofens und die Regelung des Gas-Luftgemisches bietet keine Schwierigkeiten. Gewöhnlich ist anfangs Gasüberschuß vorhanden, der oberhalb des Ofens mit der atmo-

¹⁾ Nach O. ESSICH: Zur Entwicklung der Oberflächenverbrennung, *Stahl u. Eisen* (1921), 228.

sphärischen Luft verbrennt; es wird dann die Gasmenge so weit abgedrosselt, bis die oberhalb des Ofens erscheinende Flamme eben wieder verschwindet.

Die nebenstehende Abbildung¹⁾ zeigt im Aufriß den für die Erhitzungsversuche benutzten Ofen. Er besteht aus einem zylindrischen Schacht aus Korundmasse mit einem lichten Durchmesser von 100 mm und einer Höhe von 90 mm, der mit gebrannter Magnesia in haselnußgroßen Stücken gefüllt ist. Der Tiegel, der die Substanz aufnehmen soll, im vorliegenden Fall ein starkwandiger Platintiegel mit durchlocthem Deckel, befindet sich, wie aus der

Fig. 1.

Abbildung ersichtlich, im Innern der gekörnten Masse. In diesem Ofen konnten Temperaturen bis 1750° erreicht werden, in einer neutralen, eher schwach oxydierenden Atmosphäre.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die Ergebnisse der Erhitzungsversuche. Reihe 1 enthält die verschiedenen Erhitzungstemperaturen, Reihe 2 die danach festgestellte Löslichkeit der Phosphorsäure in 2%iger Zitronensäure, bezogen auf die Gesamtmenge der vorhandenen Phosphorsäure, 3 den Wasserverlust bei der betreffenden Temperatur und 4 das Verhältnis $\text{CaO:P}_2\text{O}_5$ im Löslichkeitsrückstand.

¹⁾ Der chem.-techn. Versuchsanstalt bei der staatlichen Porzellanmanufaktur, die uns den Ofen freundlichst für die Versuche zur Verfügung stellte, sprechen wir an dieser Stelle unsern besten Dank aus.

1	2	3	4
Temperatur in °	Wasserverlust in %	Löslichkeit in %	CaO : P ₂ O ₅ des Löslichkeits- rückstandes
0	—	94,6	—
110	2,98	88,0	1,256
160	3,8	78,9	1,248
220	4,96	68,3	1,286
450	5,92	60,0	1,289
540	6,4	59,8	1,301
650	6,7	63,0	1,304
720	6,9	71,8	1,302
850	7,4	80,5	1,304
1000	7,7	74,4	1,302
1200	7,8	77,8	1,298
1400	n. b.	83,4	1,280
1600	n. b.	89,8	1,190
Schmelze	n. b.	96,2	1,188

Fig. 2.

Alle Proben wurden nach der Erhitzung zunächst sorgfältig zerrieben und restlos durch ein Sieb von 5000 Maschen pro Quadrat-zentimeter getrieben. Bei der Ausführung der Zitronensäurelöslichkeitsbestimmung wurden die bekannten Vorschriften der Verbandsmethode genau beachtet. Sämtliche Produkte wurden ferner nach der Erhitzung nochmals analysiert, wobei stets das gleiche Verhältnis 1,186 für CaO:P₂O₅ festgestellt wurde, so daß die in der Reihe 2, 3 und 4 angegebenen Werte ohne weiteres miteinander vergleichbar sind. Fig. 2 zeigt die graphische Darstellung der Werte der Reihen 2, 3 und 4 in Funktion der Temperatur.

Aus der Reihe 2 geht zunächst hervor, daß das Ausgangsmaterial an sich eine sehr erhebliche Zitronensäurelöslichkeit besitzt, die beim Erhitzen auf höhere Temperatur zunächst bei 400 bis 500° auf ein Minimum zurückgeht, um dann mit Ausnahme einer kleinen Unstetigkeit bei 900—1000° wieder bis zu einem Betrage von fast 90% anzusteigen.

In den geglühten Proben war freier Kalk nicht nachweisbar. Nun zeigt aber Reihe 4, daß das Verhältnis $\text{CaO:P}_2\text{O}_5$ im Lösungsrückstande zunächst bis zu einem Höchstwerte von 1,304 ansteigt und sodann langsam wieder bis zum Werte 1,188 zurückgeht, der dem ursprünglichen Verhältnis im dreibasischen Phosphat fast entspricht. Es scheint also, daß das gefällte Tricalciumphosphat beim Erhitzen eine Umlagerung erfährt, vermutlich durch Bildung eines schwerer löslichen basischen Phosphats, das sich in höherer Temperatur wieder zu dreibasischem Phosphate umsetzt. Die Annahme liegt nahe, daß das fragliche basische Phosphat der Oxyapatit ist, $3(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8) \cdot \text{CaO}$, der in natürlichen Apatiten und Phosphoriten als Fluor- bzw. Chlorverbindung vorkommt und bei dem das Verhältnis $\text{CaO:P}_2\text{O}_5$ 1,312 beträgt gegenüber 1,304, dem Höchstwert der Reihe 4. BASSET¹⁾ erhielt bei seinen Untersuchungen über das ternäre System $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ das Hydrat dieser Verbindung $3(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)\text{Ca}(\text{OH})_2$. Nach FÖRSTER,²⁾ der dieses Hydrat beim Behandeln von dreibasischem Phosphat mit verdünnten Laugen erhielt, ist es in Zitronensäure löslich; in geglühtem Zustande sei es nahezu unlöslich; Zahlenwerte gibt FÖRSTER nicht an. Er fand ferner, daß Tetraphosphat bei längerem Glühen in eine dem Oxyapatit ähnliche Verbindung und freien Kalk zerfalle und daß dabei die Zitronensäurelöslichkeit zurückgehe. Diese Ergebnisse stützen die oben gemachte Annahme.

Die Löslichkeitskurve zeigt noch eine Unstetigkeit: zwischen 850 und 1000° fällt die Löslichkeit von 80,5% bis auf 74,4%, um dann wieder zu steigen. Dreimalige Wiederholung der Versuche ergab genau die gleichen Ergebnisse. Da das bei 850° geglühte Produkt sich noch weich und flockig, das bei 1000° geglühte jedoch körnig anfühlte, dürfte der Unterschied der Löslichkeit auf einer Verdichtung des Materials beruhen. BLEININGER und W. EMLEY³⁾

¹⁾ BASSET, *Z. anorg. Ch.* 59 (1908), 11.

²⁾ FÖRSTER, *Z. angew. Ch.* (1892), 13.

³⁾ BLEININGER und W. EMLEY, *Transactions of Am. Soc.* (1911), 618—638.

haben bei gebranntem Kalkstein etwas ähnliches beobachtet. Bei Kalkstein nahm das spezifische Gewicht von 3,16 bei 900° bis zu 3,35 bei 1300° zu. Wahrscheinlich findet eine scheinbare Zunahme der Dichte statt, die darauf zurückzuführen ist, daß feine Poren, die bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts störten, bei weiterer Temperatursteigerung verschwinden. Dabei wird gleichzeitig, ähnlich wie bei Metallen, eine Kornvergrößerung beobachtet, was sich z. B. im schwereren Ablöschen des hochgebrannten Kalks bemerkbar macht. Daß die Verhältnisse hier ähnlich lagen, geht aus folgenden für das spezifische Gewicht gefundenen Werten hervor:

Temperatur	Löslichkeit	spezifisches Gewicht
900°	80,5	3,08
950°	80,6	3,08
1050°	74,4	3,14

Auch diese Bestimmungen wurden mehrfach mit demselben Erfolge wiederholt. Das Material zeigt mithin eine Verdichtung bei ca. 1000°, welche die geringe Abnahme der Löslichkeit bei dieser Temperatur erklärt. Eine weitere Zunahme des spezifischen Gewichts konnte nicht festgestellt werden; auch zeigte die Löslichkeitskurve keine weiteren Unregelmäßigkeiten.

Die Schmelzung des Tricalciumphosphates verursachte einige Schwierigkeiten. Es war nicht möglich, sie im Schnabelofen auszuführen. Die Überschreitung einer Temperatur von 1650°, bei der die Substanz noch nicht geschmolzen war, gefährdete den Platintiegel stark. Es wurde daher die Masse mittels des Knallgasgebläses auf eigener Grundmasse geschmolzen, nachdem sie vorher zu kleinen Briketts gepreßt war. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde die Schmelze zerkleinert, aus der Masse Kegel geformt, die dann mit Vergleichskegeln in einem elektrischen Kurzschlußofen erhitzt wurden. Der Versuchskegel schmolz zwischen Segerkegel 29—30, entsprechend 1660°. Die zur Kontrolle ausgeführte optische Messung mit dem Pyrometer von HOLLBORN-KURLBAUM ergab 1670°. Die Untersuchung des aus der Schmelze angefertigten Dünnschliffs im Polarisationsmikroskop zeigte, daß das Gefüge vollkommen homogen war. Die Kristallform konnte nicht bestimmt werden. Die Doppelbrechung war schwach, etwas geringer als die des Quarzes, das Material gab nur graue Interferenzfarben. Die Lichtbrechung ist etwas höher als die des Kanadabalsams.

Untersuchungen über den Oxyapatit.

Es wurde eine der Formel $3(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)\text{CaO}$ entsprechende Mischung von dreibasischem Phosphat und CaCO_3 hergestellt. Nach Erhitzung des Gemisches auf verschiedene Temperaturen bis über den Schmelzpunkt wurde die Löslichkeit in 2%iger Zitronensäure bestimmt und sowohl die erhitzten Produkte, als auch die Lösungsrückstände analysiert. Die folgende Zusammenstellung zeigt die erhaltenen Werte.

Temperatur in °	Löslichkeit in %	$\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ des Lösungsrückstandes
ungeglüht	83	1,193
1000	29,4	1,295
1200	31,3	1,300
1450	55,6	1,309
geschmolzen	67	1,310

Es geht daraus hervor, daß bei etwa 1450° , also bereits in festem Zustande, die Bildung des Oxyapatits vollzogen ist, denn der Lösungsrückstand ergibt für das Verhältnis $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ den Wert 1,309 in genügender Übereinstimmung mit dem theoretischen 1,312. Die Löslichkeit der beiden letzten Glieder der Reihe ist von der gleichen Größenordnung, wie diejenigen Werte der Triphosphatreihe, bei denen der Lösungsrückstand ein Maximum war. Das spricht also durchaus für die Richtigkeit der oben erörterten Annahme über die Ursache des Minimums in der Löslichkeitskurve des Triphosphats. Es blieb noch zu beweisen, daß Oxyapatit mit Kalk und Phosphorsäure zu einem Gemische, entsprechend dem dreibasischen Phosphate gemengt, in höheren Temperaturen sich zu leichtlöslichem Triphosphat umsetzt. Es wurde deshalb aus Oxyapatit und Pyrophosphat ein nach folgender Gleichung zusammengesetztes Gemenge hergestellt:

Der Oxyapatit ist schwer löslich; das Pyrophosphat, wie aus einer späteren Versuchsreihe hervorgehen wird, nahezu unlöslich. Das aus obigem Gemenge beider Verbindungen erschmolzene Produkt zeigte entsprechend dem Triphosphat eine Löslichkeit von 96,3%. Damit waren die beim dreibasischen Phosphat auftretenden Unregelmäßigkeiten aufgeklärt.

Die starke Erniedrigung der Löslichkeit des Oxyapatitgemisches bei den Temperaturen 1000° und 1200° ist naturgemäß darauf zurückzuführen, daß der aus der Zersetzung des Kalkspats gebildete freie Kalk dem Kleinerwerden des Ionenprodukts entgegenwirkt.

Die Schmelze des Oxyapatits wurde im Schnabelofen ausgeführt unter mehrfach wiederholter Aufnahme der Abkühlungskurve.

Aus ihr ergibt sich der Schmelzpunkt zu 1540° . Der Dünnschliff der Schmelze zeigte ein vollkommen einheitliches Gefüge von nadelförmigen Kristallen; freier Kalk war nicht vorhanden. Die Kristalle sind doppelbrechend; die Licht- und Doppelbrechung ist annähernd so groß wie diejenige des dreibasischen Phosphats. Das spezifische Gewicht des Oxyapatits beträgt 2,99.

Fig. 3.

Untersuchungen über das vierbasische Calciumphosphat.

Es wurde ein Gemisch von einem Mol $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ und einem Mol CaCO_3 hergestellt und wie der Oxyapatit behandelt. Die sich dabei ergebenden Werte sind wie folgt zusammengestellt:

Temperatur in $^{\circ}$	Löslichkeit in $\%$	$\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ des Lös- lichkeitsrückstandes
ungeglüht	76	1,290
1000	22,4	1,300
1200	23	1,311
1300	54,8	1,310
1450	92,3	1,462
Schmelze	92,1	1,560

Die beginnende Reaktion zwischen Kalk und Phosphat macht sich bei 1300° bemerkbar durch das Ansteigen der Löslichkeit. Die Probe zeigte bereits starke Sinterung und kristallinisches Gefüge.

Die Schmelze wurde wieder im Schnabelofen ausgeführt; aus der Abkühlungskurve ergibt sich der Schmelzpunkt zu 1630° . Der von Blome¹⁾ ermittelte weit höhere Wert von 1870° war optisch

¹⁾ Siehe oben.

in nicht einwandfreier Weise gemessen worden. BLOME richtete bei seiner Messung das Fernrohr des optischen Pyrometers auf die im Knallgasgebläse schmelzende Substanz, die dabei wahrscheinlich überhitzt und zudem von schwarzer Strahlung wohl weit entfernt war.

Das Tetraphosphat zeigt im Gegensatz zu BLOME, der, wie früher erwähnt, nur eine Löslichkeit von 50% angibt, aber in Übereinstimmung mit FÖRSTER eine sehr hohe Zitronensäurelöslichkeit. Der BLOMESche Wert erklärt sich wohl durch einen Zerfall des Tetraphosphats, auf den FÖRSTER schon hingewiesen hat, und der auch im vorliegenden Falle festgestellt werden konnte. Ein Teil der feingepulverten Schmelze des vierbasischen Phosphats wurde auf 1000° erhitzt und 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten.

Fig. 4.

Die Löslichkeit sank von 92% auf 25,6%; der Löslichkeitsrückstand erwies sich als reiner Oxyapatit mit 56,7% CaO und 43,2% P_2O_5 . Wahrscheinlich hat BLOME ein zu langsam abgekühltes Produkt untersucht, wodurch die Verschiedenheit der Angaben erklärt wird. Auch in der Thomasschlacke würde also das Tetraphosphat bei langsamer Abkühlung meist zerfallen. Das würde eine Erklärung für die Tatsache geben, daß in der ersten Zeit nach der Einführung des Thomasverfahrens die Schlacken meist nur eine Zitronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure von etwa 60% aufwiesen; wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß man damals mit reichlich bemessenem Kalkzuschlag ohne den jetzt üblichen Zusatz von Sand zur abgezogenen Schlacke arbeitete.

Aus der Beobachtung des Dünnschliffes ging die vollkommene Einheitlichkeit der Schmelze hervor. Die Licht- und Doppelbrechung

ist schwächer als beim Oxyapatit. Das spezifische Gewicht konnte wegen des Zerfalls des Tetraphosphats beim Kochen in Wasser nicht bestimmt werden. Der abgestoßene Kalk ging in Lösung und der Rückstand ergab dasselbe spezifische Gewicht wie der Oxyapatit.

Untersuchungen über das zweibasische Calciumphosphat und das Calciumpyrophosphat.

Das zweibasische Calciumphosphat CaHPO_4 entsteht durch vorsichtiges Fällen von Phosphorsäure mit Kalk oder durch Behandeln von dreibasischem Phosphat mit Säuren. Doch sind letztere Produkte meist durch die Kalksalze der betreffenden Säuren verunreinigt. Für diese Untersuchungen wurde ein von KAHLBAUM geliefertes zweibasische Calciumphosphat zur Analyse verwendet. Die Zusammensetzung desselben ergab sich wie folgt:

CaO	39,9%
P_2O_5	50,4%
H_2O	9,5%
Sa.	99,8%

Das Gewichtsverhältnis $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 0,792$ stimmte mit dem theoretischen 0,790 gut überein. Das einfache Salz sollte theoretisch nur 6,6% H_2O enthalten. Es lag hier augenscheinlich ein Hydrat, und zwar das Halbhydrat $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ vor, dessen theoretischer Wassergehalt 9,6% beträgt.

Das Produkt wurde genau wie das dreibasische Phosphat behandelt. Der Einfluß der Erhitzung und der damit verbundenen Wasserabgabe und Umwandlung in Pyrophosphat auf die Zitronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure ergibt sich aus folgender Zusammenstellung und graphischen Auftragung (5):

Temperatur in °	Wasserverlust in %	Löslichkeit in %	$\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ des Lösungsrückstandes
ungeglüht	—	97,4	—
120	0,9	93,4	0,792
220	4,2	60,8	0,792
340	8,8	12,5	0,792
520	8,9	2,6	0,792
700	9,2	2,0	0,792
800	9,4	1,6	0,792
1000	9,5	1,6	0,792
Schmelze	n. b.	1,5	0,792

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß das zweibasische Phosphat, wie bekannt, eine hohe Löslichkeit besitzt, während das

Fig. 5.

Fig. 6.

Pyrophosphat in Zitronensäure nahezu unlöslich ist. Die Löslichkeit nimmt mit abnehmendem Wassergehalt und sich bildendem Pyrophosphat regelmäßig ab.

Die Bestimmung der Schmelztemperatur erfolgte im Schnabelofen. Der Schmelzpunkt liegt, wie aus der Abkühlungskurve hervorgeht, bei 1230°.

Der Dünnschliff der Schmelze ließ ein durchaus einheitliches Gefüge erkennen. Die Licht- und Doppelbrechung ist größer als beim dreibasischen Phosphat. Das spezifische Gewicht des Pyrophosphats ergab sich zu 3,09.

Untersuchungen über das einbasische Calciumphosphat und das Calciummetaphosphat.

Das einbasische Calciumphosphat $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ kristallisiert beim Eindampfen der stark sauren Lösung der anderen Kalkphosphate in rhombischen Kristallen aus. Die so erhaltenen Produkte sind selten ganz rein. Gewöhnlich enthalten sie etwas überschüssigen Kalk oder überschüssige Phosphorsäure. Die von KAHLBAUM erhältlichen Produkte waren alle zu kalkreich, und es mußte daher für die folgenden Untersuchungen ein einbasisches Calciumphosphat der Firma MERCK verwendet werden. Die Analyse desselben ergab folgende Zusammensetzung:

CaO	21,1%
P ₂ O ₅	55,6%
H ₂ O	23,2%
Sa.	99,9%

Das Verhältnis $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 0,398$ stimmte mit dem theoretischen 0,394 genügend überein. Auch das einbasische Phosphat kristallisiert gewöhnlich als Hydrat aus. Laut obigem Wassergehalt lag hier das Monohydrat $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ vor, dessen theoretischer Wassergehalt 21,4% beträgt. Die überschüssigen 1,8% H₂O sind als Feuchtigkeit anzusprechen.

Dieses Material wurde genau so behandelt wie die vorhergehenden. Dabei ergaben sich folgende Werte:

Temperatur in °	Wasserverlust in %	Löslichkeit in %	CaO : P ₂ O ₅ des Lösungsdruckstandes
ungeglüht	—	100	—
105	9,9	100	—
143	13,4	79	0,398
240	22,9	11,6	0,398
500	23,1	—	0,398
800	23,1	—	0,398
Schmelze	23,1	—	0,398

Das einbasische Phosphat besitzt, wie bekannt, eine Löslichkeit von 100%. Bei 105° gab das vorliegende Material sein Hydrat- und Feuchtigkeitswasser ab; die Löslichkeit wurde dadurch nicht verändert. Erst oberhalb 105° beginnt die Abgabe des Konstitutionswassers und damit die Umwandlung des einbasischen Calciumphosphats in saures Pyrophosphat und schließlich Metaphosphat. Gleichzeitig sinkt die Löslichkeit auf 0%.

Fig. 7.

Calciummetaphosphat erstarrt aus dem Schmelzfluß als glasartige Masse, ähnlich wie die Metaphosphorsäure selbst. Auch bei langsamster Abkühlung war es nicht möglich, ein kristallinisches Produkt zu erhalten. Vermutlich steht diese Tatsache mit der Natur der Metaphosphorsäure in Zusammenhang, die ja ebenfalls glasig erstarrt. Aus ihrem Verhalten wird bekanntlich der Schluß gezogen, daß es sich um ein Gemisch hochmolekularer Säuren handelt.¹⁾ Ähnliches dürfte auch bei dem Kalksalz vorliegen.

Da die Abkühlungskurve somit keinen Aufschluß über den Schmelzpunkt des Calciummetaphosphats ergab, wurde dieser nach der Abschreckmethode²⁾ bestimmt. Diese Methode, die bei glasig

¹⁾ HOFMANN, Lehrbuch der anorganischen Experimentalchemie, S. 254.

²⁾ DAY und SOSMAN, Z. anorg. Ch. 72 (1911), 2.

erstarrenden Stoffen angewandt wird, beruht darauf, daß durch Erhitzen auf verschiedene Temperaturen und darauffolgende Abschreckung festgestellt wird, bei welcher niedrigsten Temperatur Glasbildung eintritt. Die Versuchsanordnung hierzu war folgende: die Substanz wurde auf ein muldenähnlich gebogenes Platinblech gebracht, das mittels eines Platindrahtes in einen stehenden Heräusofen gehängt wurde. Der Innendurchmesser des Ofenrohres betrug 50 mm, derjenige des Platinbleches 20 mm. Die Substanz wurde genau zentrisch eingehängt und die Spitze des Thermoelementes berührte das Blech. Die gemessene Temperatur mußte also mit der wirklichen Temperatur der Probe übereinstimmen. Unten wurde der Ofen durch einen leicht entfernbaren, von unten gestützten Deckel verschlossen. Der Ofen wurde auf bestimmte Temperaturen erhitzt und $\frac{3}{4}$ —1 Stunde genau auf diesen konstant gehalten. Daraufhin wurden gleichzeitig die Anhängung oben gelöst und der Verschuß unten entfernt, die Probe fiel in eine untergestellte Schale mit Wasser. Es wurde so festgestellt, daß die auf 970° geglühte Probe ungeschmolzen, die von 980° glasig geschmolzen war. Der Schmelzpunkt des Metaphosphats liegt mithin zwischen 970 und 980° . Die Dünnschliffe vom glasig geschmolzenen und kristallin ungeschmolzenen Material ergaben folgendes: Das Glas ist vollkommen isotrop. Die Lichtbrechung ist um ein geringes höher als die des Kanadabalsams. Das kristallinische Schliffbild zeigt feine und grobe Kristalle nebeneinander und sieht etwas uneinheitlich aus, was ebenfalls mit der obengenannten Annahme über die Natur der Metaphosphate übereinstimmt. Alle Kristalle sind anisotrop. Die Licht- und Doppelbrechung ist weit größer als die des Pyrophosphats. Das Präparat zeichnet sich durch hohe (grüne und rote) Interferenzfarben aus.

Das glasige Metaphosphat ist spezifisch leichter als das kristallinische. Sein spezifisches Gewicht beträgt 2,65, während sich dasjenige der Kristalle mit 2,82 ergab.

Um die bisher gefundenen Ergebnisse in Beziehung setzen zu können zu dem Verhalten der in der Thomasschlacke vorkommenden Verbindungen, wurden weiterhin Löslichkeitsversuche mit dem CARNOT-BLOMESchen Silikophosphat und andererseits dem in den natürlichen Rohphosphaten vorkommenden Fluorapatit gemacht.

Untersuchungen über das Calciumsilikophosphat.

Es wurde ein Gemisch von einem Mol $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, zwei Mol CaCO_3 und einem Mol SiO_2 , entsprechend der Formel $5\text{CaOP}_2\text{O}_5\text{SiO}_2$ her-

gestellt und wie die früheren Proben behandelt. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Erhitzungstemperatur geht aus folgenden Daten hervor:

Temperatur in °	Löslichkeit in %
ungeglüht	78,4
1000	21,4
1200	40,9
1300	70,1
1400	81,4
1500	84,6
1600	90,1
geschmolzen	96,0

Die Löslichkeitskurve verläuft also ähnlich wie die des Oxyapatits und des Tetraphosphats. Die Löslichkeit sinkt bei 1000° infolge des vorhandenen freien Kalks und steigt bei höherer Temperatur infolge der Bildung von Silikat wieder an, um im geschmolzenen Produkt die Löslichkeit des dreibasischen Phosphats zu erreichen. Die Zusammensetzung der Schmelze entsprach genau der Verbindung $5\text{CaOP}_2\text{O}_5\text{SiO}_2$. Das Übereinstimmen der Löslichkeit mit derjenigen des Tricalciumphosphats weist darauf hin, daß das Silikophosphat aus dreibasischem Phosphat und neutralem Orthosilikat besteht $3\text{CaOP}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaOSiO}_2$. Zerfallserscheinungen konnten im Gegensatz zum Tetraphosphat an Hand der Löslichkeit weder bei langsamer Abkühlung, noch bei wiederholter Erhitzung festgestellt werden. Infolge der hohen Schmelztemperatur mußte das Gemisch vor dem Knallgasgebläse geschmolzen werden. Die Bestimmung des Schmelzpunktes ergab sich mittels Segerkegeln und optischen Pyrometers zu $1760\text{—}1780^\circ$.

Untersuchungen über den Fluorapatit.

Es wurde ein Gemisch von drei Mol Tricalciumphosphat und einem Mol reinstem CaF_2 , entsprechend der Formel $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ hergestellt und der Einfluß der Erhitzung auf die Bildung des Fluorapatits und der damit verbundenen Löslichkeitsveränderungen festgestellt. Es ergaben sich hierbei folgende Werte:

Temperatur in °	Löslichkeit in %
ungeglüht	82,5
800	37,8
900	25
1000	15,1
1300	10,84
1400	10,6
Schmelze	10,1

Nach diesen Ergebnissen bildet sich der Fluorapatit schon in verhältnismäßig niedriger Temperatur und ist in Zitronensäure sehr schwer löslich. Hierin dürfte der Hauptgrund für die Schwerlöslichkeit der natürlichen Rohphosphate liegen. Einige von Herrn BERGER im hiesigen Institute ausgeführte Versuche zeigten überdies, daß bereits geringe Zusätze von Flußspat zur Thomasschlacke die Zitronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure erheblich herabdrücken.

Der Schmelzpunkt des Fluorapatits ergab sich mittels Segerkegeln und optischen Pyrometers zu 1630—1650°. Das spezifische Gewicht wurde zu 3,18 gefunden.¹⁾

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Hauptergebnisse der Untersuchungen sind in folgender Tabelle kurz zusammengestellt:

	Zitronensäurelöslichkeit in %	Schmelztemperatur in °	spezifisches Gewicht
Tetraphosphat	92,1	1630	—
Oxyapatit	67	1540	2,99
Triphosphat	96,2	1670	3,14
Pyrophosphat	1,6	1230	3,09
Metaphosphat	—	970—980	2,65 u. 2,82
Silikophosphat	96,2	1760	3,01
Fluorapatit	10,1	1630	3,18

Die Licht- und Doppelbrechung nimmt von den hochbasischen Phosphaten bis zum Metaphosphat ständig zu.

Überträgt man die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen auf die bei der Thomasschlacke obwaltenden Verhältnisse, so ergibt sich folgendes: für die Löslichkeit des Thomasmehles ist es gleichgültig, ob die Phosphorsäure als Triphosphat, Tetraphosphat oder Silikophosphat gebunden ist, worauf übrigens bereits KROLL am Schlusse seiner eingangs erwähnten Arbeit hinwies. Wichtig ist es jedoch, daß der Überschuß an freiem Kalk durch einen Zusatz von Kieselsäure gebunden wird. Reines dreibasisches Phosphat ist bis jetzt noch nicht in der Thomasschlacke gefunden worden, doch weisen die vorliegenden Versuche darauf hin, daß das CARNOTSche Silikophosphat $5\text{CaOP}_2\text{O}_5\text{SiO}_2$, welches nach den früheren Forschungen die hauptsächlichste Bindungsart der Phosphorsäure in der Schlacke

¹⁾ Beide Werte stimmen mit den von NACKEN (*Zentralbl. f. Min.* [1912], 549) überein. NACKEN bestimmte den Schmelzpunkt bei der Untersuchung des Systems Flußspat-dreibasisches Phosphat durch Extrapolation der Temperaturkurve für die beginnende Erstarrung auf der phosphatreichen Seite des Systems. Er nahm auch eine genaue Messung der optischen Konstanten vor.

ist, aus dreibasischem Calciumphosphat und Calciumorthosilikat besteht, während von HILGENSTOCK bis BLOME nahezu alle Forscher dasselbe als eine Verbindung von Tetraphosphat und Metasilikat ansahen.

BLOME hatte, wie bereits erwähnt, diese Silikophosphatverbindung durch langsame Abkühlung einer Schmelze von $4\text{CaOP}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaOSiO}_2$ unter Abscheidung von Kalk erhalten. Er erklärte den Vorgang durch die Gleichung:

Da aber in dieser Arbeit in Übereinstimmung mit FÖRSTER die Zersetzung des Tetraphosphats unter Abscheidung von CaO beobachtet worden ist, kann kein Zweifel bestehen, daß die von BLOME bei seiner Schmelze beobachtete Kalkabscheidung nicht aus dem Orthosilikat, sondern aus dem metastabilen Tetraphosphat erfolgt ist. Die Reaktion verläuft daher nach:

Die hohe Düngewirkung der Thomasschlacke beruht zum größten Teil auf der hohen Löslichkeit des auch bei langsamer Abkühlung beständigen dreibasischen Kalksilikophosphats.

Nun scheinen aber Gründe gegen die Existenzfähigkeit eines dreibasischen Phosphats in der Schlacke zu sprechen. HILGENSTOCK hatte 1886 die Ansicht vertreten, daß vierbasisches Phosphat im Gegensatz zu dreibasischem durch Eisen nicht reduziert wird. Diese Ansicht wurde im Laufe der Zeit dahin erweitert, daß das Tetraphosphat auch gegen die Einwirkung von kohlenstoffhaltigem Eisen beständig sei, da der Phosphor teilweise im Thomasprozeß schon mit dem Rest Kohlenstoff verbrennt, also bei Gegenwart von Eisen und Kohlenstoff in der Schlacke beständig ist. Es wurde von den Anhängern des Tetraphosphats wie folgt argumentiert: dreibasisches Phosphat wird durch Eisen reduziert, da aber die Phosphate der Thomasschlacke im Konverter nicht zersetzt werden, kann kein dreibasisches Phosphat in der Schlacke vorhanden sein; alle Phosphatverbindungen in derselben sind von der Natur des Tetraphosphats und dieses ist gegen Kohle und Eisen beständig. Einwandfreie Beweise für diese Behauptung sind aber bisher nicht gegeben worden. Auch der von STEINWEG gemachte Versuch, die Beständigkeit der Thomasschlacke gegen die reduzierende Wirkung von Kohle und Eisen zu beweisen, kann nicht als gelungen bezeichnet werden.

Die Versuchsanordnung STEINWEGS war folgende. Auf einer Thomasschlackengrundmasse, die durch Wasserkühlung vor dem Schmelzen bewahrt wurde, schmolz er in einem Knallgasofen Schlacke gleicher Zusammensetzung ein, goß dann geschmolzenes C-haltiges Eisen durch die Schlacke in den Ofen und ließ nach 10 Minuten abkühlen. Die Untersuchung ergab, daß das Eisen keinen Phosphor aufgenommen hatte, woraus STEINWEG folgerte, daß Tetracalciumphosphat von Kohle und Eisen nicht reduziert würde. Abgesehen davon, daß dieses Ergebnis sich wahrscheinlich aus der kurzen Versuchsdauer erklärt, hat bei anderen von ihm angestellten Versuchen tatsächlich starke Reduktion stattgefunden, z. B. beim Schmelzen von Schlacke oder Tetraphosphat im Kohle- bzw. Magnesiatiegel. Wenn STEINWEG dieses Ergebnis in beiden Fällen auf einen geringen Kieselsäuregehalt des Tiegelmateri als zurückführt, die das Tetraphosphat durch Bindung von CaO in reduzierbares Triphosphat umgewandelt hätte, so ist diese Erklärung doch wohl weit hergeholt. Überhaupt gestatten Versuche mit reinen Phosphaten und Schlacken in Tiegeln nicht ohne weiteres Rückschlüsse auf die Vorgänge in der Thomasbirne.

Von einer Einwirkung von Kohle und Eisen auf fertige Schlacke im Konverter kann nicht die Rede sein. Beim Beginn der Entphosphorung wird der im großen Überschuß vorhandene Ätzkalk durch sein großes Sättigungsbestreben für Phosphorsäure einer Reduktion entgegenwirken. Rückphosphorung könnte erst nach Sättigung des Kalkes, d. h. im letzten Augenblick des Blasens oder nach umgelegter Charge eintreten. Kohlenstoff ist dann aber im Bade nicht mehr vorhanden. Außerdem ist bekanntlich gerade zum Schluß des Thomasprozesses Bad und Schlacke mit Metalloxyden angereichert. Diese üben eine oxydierende Wirkung auf den Phosphor aus in dem Maße, daß beim Verbrennen des Phosphors sogar eine Anreicherung an Mangan im Bade durch Reduktion von MnO aus der Schlacke stattfindet. Es ist mithin klar, daß an eine Reduktion der Phosphorsäure unter diesen Umständen nicht zu denken ist.

Nach der Niederschrift dieser Arbeit erschien in *Stahl u. Eisen* ein Bericht über eine dem Iron and Steel Institute vorgelegte Untersuchung von BAINBRIDGE „Die Wirkung von Flußspat auf die Phosphate in basischen Schlacken“, die die oben gegebenen Darlegungen über den Einfluß des Flußspats bestätigen. Die darauf bezüglichen Schlußfolgerungen lauten: „Wenn eine genügende Menge Flußspat einer geschmolzenen basischen Schlacke zugesetzt wird, so wird das

gesamte Phosphat in Apatit von der Formel $3(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \cdot \text{CaF}_2$ umgewandelt; die Verbindung hat eine sehr geringe Citratlöslichkeit. Die von HILGENSTOCK gelegentlich seiner Versuche, vierbasisches Calciumphosphat unter Zufügung von Flußspat herzustellen, beschriebenen hexagonalen Kristalle waren wahrscheinlich „Apatitkristalle“. Der Verf. fand ferner gleichfalls eine sehr hohe Zitronensäurelöslichkeit des Kalksilikophosphats $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; er ist der Ansicht, daß sich die Phosphate in den stark citratlöslichen Schlacken in dieser oder in einer ähnlichen Form des Silikophosphats $3(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ befinden. Seine Angabe, daß das Tetraphosphat nur eine geringe Löslichkeit besitzt, steht allerdings in Widerspruch mit dem hier gefundenen Wert von 92%, doch läßt sich ohne Kenntnis der Originalarbeit nicht entscheiden, ob nicht doch ein Zerfall der Verbindung eingetreten ist, die übrigens nach dem vorliegenden Bericht nicht in reiner Form erhalten werden konnte.

Herrn Dozent Dr. K. ENDELL, der freundlichst die optischen Untersuchungen übernommen hatte, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus.

Charlottenburg, *Eisenhüttenmänn.-Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1921.