

Mittheilungen.

394. C. Scheibler: Ueber die Herstellung reicher Kalkphosphate in Verbindung mit einer Verbesserung des Thomasprocesses.

(Vorgetragen in der Sitzung am 21. Juni vom Verfasser.)

Unmittelbar nach der Erfindung des Thomas-Gilchrist'schen Verfahrens der Entphosphorung des Eisens, und noch bevor es weiteren Kreisen bekannt geworden war, wurde ich von meinem Freunde Hrn. Jos. Massenez, Director der Hörder Eisenwerke, — demjenigen deutschen Werke, von dem die technische Ausbildung und die praktische Ausbreitung des genannten Verfahrens in erster Linie ausgegangen ist — auf die bei diesem Verfahren entfallenden phosphorsäure-reichen Schlacken aufmerksam gemacht. Der Gedanke ergab sich von selbst, diese neue Phosphorsäurequelle der Landwirthschaft nutzbar zu machen.

Die in der ersten Zeit gewonnenen Schlacken enthielten etwa 10 bis 16 pCt. Phosphorsäure. Die naheliegende Idee, diese Schlacken als solche im feingepulverten Zustande, oder in der Form des feinen Mehls, in welches sie nach einiger Zeit an der Luft zerfallen, indem der eingeschlossene überschüssige Aetzkalk sich löscht, den Feldern als Düngematerial direct zuzuführen, hatte das Missliche, dass man in diesem Falle grosse Mengen werthloser Nebenbestandtheile als Ballast hätte mit verfrachten müssen. Es entstand also die Aufgabe, die Phosphorsäure der Schlacken in einer der Pflanzenernährung besser angepassten Form aus denselben abzuscheiden, und dies führte zu zwei Verfahrungsweisen, von welchen die eine im Deutschen Reiche für mich unter dem Namen des Patentanwaltes C. Pieper (Patent No. 24130), die andere unter meinem Namen (Patent No. 25020) patentirt worden ist¹⁾.

Die Gewinnung der Phosphorsäure aus den Schlacken, nach diesen Patenten, geschah in der Form von Calciumbiphosphat, mit Hilfe einer angemessen verdünnten Salzsäure. Der Umstand jedoch, dass die Salzsäure seit Einführung des Solvay'schen Ammoniakverfahrens der Sodagewinnung fortdauernd mehr und mehr im Preise gestiegen und unzugänglicher ist, liess es wünschenswerth erscheinen, Vereinfachungen der Phosphorsäure-Gewinnungsmethoden anzustreben. Dies wurde nun zunächst erreicht durch eine Zerlegung der noch feurig-flüssigen

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2696 und 3070.

Schlacken in zwei verschiedene, ungleich rasch erstarrende Antheile, und zwar in einen zuerst erstarrenden, eisenreichen aber phosphorsäurearmen und einen zuletzt erstarrenden phosphorsäurereichen aber eisenarmen Antheil, von welchen der erstere in den Hohofenbetrieb zurückkehrte, während der letztere der Landwirthschaft dienstbar gemacht wurde (Patent No. 32220¹)).

Der gleiche Zweck, wie dieses letztere Patent ihn anstrebt, nämlich die Erzielung von zwei verschiedenwerthigen Schlacken, wurde jedoch in letzterer Zeit noch in anderer, einfacherer Weise erreicht, und zwar durch eine fractionirte Arbeit im Converter selbst, welche durch das Reichspatent No. 34416 geschützt worden ist²), eine Arbeit, mit welcher ausserdem eine wesentliche Vereinfachung des Thomasschen Verfahrens verbunden ist, und auf welche ich deshalb hier etwas näher eingehen will.

Die Zusammensetzung der beim Thomasproceß gewonnenen phosphorsäurehaltigen Schlacken ist in erster Linie von der Art des zur Verwendung gelangenden Roheisens und in zweiter Linie von der Führung des Thomasprocesses selbst abhängig. Schon aus dem ersteren Umstande erhellt, dass nicht nur die Thomasschlacken verschiedener Stahlwerke, sondern zu verschiedenen Zeiten auch die Schlacken eines und desselben Stahlwerkes wesentliche Abweichungen in Bezug auf ihre einzelnen Bestandtheile zeigen können.

Die Nebenbestandtheile des Roheisens, welche für die Schlackenbildung in Betracht kommen, schwanken in verschiedenen Stahlwerken ungefähr innerhalb folgender Grenzen:

Silicium	von 0.1	bis	2	pCt.
Phosphor	» 0.8	»	3.5	»
Mangan	» 0.5	»	3	»
Schwefel	» 0.05	»	0.2	»

Das in den Westphälischen Hohöfen für den Thomasprocess erblasene Roheisen enthält durchschnittlich 0.5 pCt. Silicium und 2.75 pCt. Phosphor, das Luxemburger Thomasroheisen enthält 0.8 bis 1.5 pCt. Silicium und 1.8 pCt. Phosphor, das Roheisen der Ilseder Hütte 0.2 bis 0.5 pCt. Silicium und 2.75 bis 3 pCt. Phosphor, das Roheisen im Cleveland-District 1.25 bis 2 pCt. Silicium und 1.75 pCt. Phosphor.

Beim Thomasprocess dienen neben dem Kohlenstoff hauptsächlich Silicium und Phosphor als Brennstoff; je ärmer an Phosphor das Thomasroheisen ist, desto höher muss dessen Gehalt an Silicium sein, um das Stahlbad auf die gewünschte hohe Temperatur zu bringen.

¹) Diese Berichte XVIII. 723 (Patente).

²) Diese Berichte XIX. 190 (Patente).

Wo phosphorreiches Roheisen verarbeitet wird, enthält dasselbe stets nur geringe Mengen Silicium, während die phosphorärmeren Roheisensorten zur glatten Durchführung des Stahlbereitungsprocesses mit einem höheren Silicium-Gehalt erblasen sein müssen.

Da die Bildung einer hochbasischen Schlacke nothwendige Vorbedingung für das Gelingen des Entphosphorungsprocesses ist, so wird bekanntlich, um die Entphosphorung zu erleichtern und um die zu rasche Abnutzung der Dolomitausfütterung des Converters zu verhindern, zu jeder Charge ein Zuschlag von gebranntem Kalk gegeben, welcher mit der gebildeten Kieselsäure und Phosphorsäure verschlackt. Die zugesetzte Kalkmenge ist in den verschiedenen Thomas-Stahlwerken ziemlich gleich, sie beträgt 18 bis 20 pCt. Der Zusatz einer so bedeutenden Kalkmenge zum Roheisenbad bewirkt nun selbstverständlich eine Abkühlung des Metallbades und verringert den Fassungsraum des Converters an Roheisen für die einzelnen Chargen. Bei der bisher angewandten Arbeitsmethode muss die gesammte Schlackenmenge, welche dem Gewicht nach 30 bis 34 pCt. des Roheiseneinsatzes beträgt, während der ganzen Chargendauer auf der Temperatur des Metallbades erhalten werden. Es ist einleuchtend, dass es für den Process selbst von Vortheil sein muss, wenn die Menge des Zuschlags wesentlich verringert werden kann und wenn nur das unbedingt nothwendige Schlackenquantum auf der Temperatur des flüssigen Metalls erhalten zu werden braucht. Dass Beides praktisch und ökonomisch durchführbar ist, werde ich in Folgendem kurz nachweisen.

Die Nebenbestandtheile des Roheisens, welche zur Erzielung brauchbaren Flussstahles oder Flusseisens beim Thomasprocess bis auf geringe Mengen verbrannt werden müssen, sind bekanntlich Kohlenstoff, Silicium, Phosphor und Schwefel; das Mangan verbrennt ebenfalls mit und hilft die erste Schlacke zu bilden. Die Reihenfolge dieser Oxydationserscheinungen gestaltet sich nach den eingehenden aufklärenden Vorträgen des Hrn. Geheimrath Dr. H. Wedding und besonders nach den vorzüglichen Untersuchungen des Professor Dr. Finkener, welche sofort nach Einführung des Thomasprocesses in Deutschland zu Hörde und Ruhrort an Ort und Stelle die wirthschaftliche und technische Bedeutung des neuen Processes geprüft haben (cf. Wedding, »der basische Bessemer- oder Thomasprocess« und »Mittheilungen aus der Königlichen Versuchsanstalt«, Jahrgang 1883), folgendermaassen: Es verbrennen zuerst Silicium und Mangan; die nahezu vollständige Verbrennung des Siliciums erfolgt während der ersten Minuten der Blasezeit. Nach der Verbrennung des Siliciums erfolgt die Oxydation des Kohlenstoffs, und erst gegen das Ende der Oxydationsperiode des Kohlenstoffs beginnt die energische Verbrennung des Phosphors. Schliesslich findet, wenn die letzten Phosphormengen (von 0.2 pCt. ab) verbrannt werden, gleichzeitig damit die Verbrennung

erheblicher Eisenquantitäten statt. Der Schwefelgehalt steigt bis gegen das Ende des Processes, und erst während des Nachblasens gelingt es, einen Theil des Schwefels vom Metall abzuscheiden und in die Schlacke überzuführen.

Die erste Periode, die der Siliciumverbrennung, dauert je nach dem Siliciumgehalt des Roheisens bis zu 4 Minuten; die Verbrennung des Kohlenstoffs bis zum Verschwinden der grünen Linien ist gewöhnlich nach der achten bis elften Minute der Blasezeit vollendet; das Nachblasen dauert, je nach der Höhe des Phosphorgehaltes, 4—7 Minuten. Die gesammte Blasezeit einer Charge erfordert daher bei normalem Gang 12—18 Minuten.

Bei dem bisherigen Process lässt man nun stets die gesammte vor und während der Entphosphorung gebildete Schlacke bis zur Beendigung der Entphosphorung in der Birne, und man giesst die Schlacke erst unmittelbar vor dem Zusatz des Spiegeleisens oder Ferromangans ab, um die Reduction eines Theils der Phosphorsäure durch den Kohlenstoff des Spiegeleisens möglichst zu vermeiden.

Beim Thomasprocess wird also durch die Verbrennung von Silicium und Mangan zunächst kieselsaures Manganoxydul und, soweit das vorhandene Mangan zur Sättigung der Kieselsäure nicht hinreicht, kiesel-saurer Kalk gebildet; dazu tritt dann im weiteren Verlauf des Processes die Phosphorsäure als phosphorsaurer Kalk und endlich Eisenoxydul, Eisenoxyd und Schwefelcalcium. Neben dem Kalk finden sich stets geringe Mengen Magnesia in der Schlacke, welche von dem aufgelösten Theil der Dolomit-Ausfütterung der Birne herrühren. Da die verschiedenen Beimengungen des Roheisens also nicht zu gleicher Zeit, sondern nach einander verbrennen, und da für die Prozesse, welche bei hoher Temperatur in feurig-flüssigen Massen vor sich gehen, dieselben Gesetze gelten wie für Vorgänge bei gewöhnlicher Temperatur, so müssen die aus dem Roheisen austretenden Verbrennungsproducte auf den Kalk um so rascher und intensiver reagiren, je weniger letzterer schon durch solche Verbrennungsproducte vorher gesättigt worden ist. Daraus ergab sich die Anschauung, dass ein wiederholter Zusatz neuer Kalkmengen zu verschiedenen Zeitpunkten der Verbrennung, das heisst die fractionirte Anwendung des Kalks von grossem Nutzen sein dürfte; es war zu erwarten, dass wenn man den Kalk nicht auf einmal, sondern in Theilquantitäten anwendet, und wenn man vor dem Zusatz eines neuen Theilquantums die unter der Einwirkung der vorher zugegebenen Kalkmenge gebildete Schlacke abgiesst, man mit einem geringen Gesamtquantum des Lösungsmittels eine raschere und energischere Wirkung erzielt, als wenn man in einer einzigen Operation verfährt. Andererseits ist man auf solche Weise in der Lage, wenn successive verschiedene Körper abgeschieden werden, bis zu einem gewissen Grade eine fractionirte Gewinnung derselben vorzunehmen. Es

musste auf diese Weise gelingen, unter Anwendung viel geringerer Quantitäten basischer Zuschläge, als man solche bei der bisherigen Durchführung des Thomasprocesses verwendet, den Zweck der vollständigen Entphosphorung besser und sicherer als bisher zu erreichen und gleichzeitig die Schlacken aus verschiedenen Perioden des Processes, welche, wie vorhin entwickelt, von einander sehr verschieden sind, von einander getrennt zu gewinnen. Bei Operationen, welche, wie der Bessemerprocess, unter Anwendung so gewaltiger mechanischer Hilfsmittel vor sich gehen, und bei welchen zur Erreichung der grösstmöglichen Leistung mit jeder Minute Zeit gerechnet werden muss, ergibt sich die praktische Grenze für die Anwendung solcher Theilreactionen von selbst; hierbei wird an jede Verbesserung die Anforderung gestellt, dass durch dieselbe wenn möglich auch an Arbeitszeit gespart werde. Es gelingt nun sowohl Letzteres als insbesondere andere wesentliche Vortheile bei der Ausübung des Thomasprocesses zu erreichen, indem man den fractionirten Abscheidungsprocess der nicht gasförmigen, feuerbeständigen Verbrennungsproducte in zwei Operationen vollzieht. Man erzielt dadurch folgende Vortheile:

1. Das Gesamtzuschlagsquantum wird auf mindestens zwei Drittel des beim bisherigen Process angewendeten reducirt.
2. Die Blasezeit wird verringert, da die chemischen Operationen sich rascher vollziehen.
3. Das Roheisengewicht der einzelnen Chargen kann höher als bisher gehalten werden.
4. Der Abbrand wird geringer als bisher.
5. Heisserer Gang der Chargen, in Folge dessen sehr dünnflüssiger Stahl.
6. Die Entphosphorung wird, ohne den Eisenabbrand zu vermehren, viel weiter getrieben, als nach der bisherigen Methode.
7. Man erhält als Nebenproduct zwei Sorten von Schlacken, von welchen die zuerst abgegossene die Hauptmassen der gebildeten Phosphorsäure, dagegen nur geringe Mengen Eisen enthält, während die zweite Schlacke die Hauptmenge des verbrannten Eisens, dagegen wenig Phosphorsäure enthält.

Es ist dies das Resultat der wichtigen Rolle, welche auch bei metallurgisch-chemischen Reactionen die Mengenverhältnisse der betreffenden Körper spielen, indem zu diesem Zweck die bisher beim basischen Bessemerprocess nur wenig beachtete Thatsache benutzt wird, dass einerseits die Entphosphorung des Eisenbades ohne nennenswerthe Oxydation des Eisens erfolgt, so lange dasselbe hinreichende Mengen Phosphor enthält, und dass andererseits die Entfernung der letzten Phosphormengen einen erheblichen Eisenabbrand nothwendig im Gefolge hat.

Wo man bisher einen Kalkzusatz von 18 pCt. des Roheisenquantums nöthig hatte, ist es mehr wie ausreichend, nur 12 pCt. anzuwenden. Davon giebt man etwa zwei Drittel vor dem Einfließen des Roheisens in die Birne. Man bläst dann zweckmässiger Weise so lange, bis die gebildete Schlacke mit Phosphorsäure gesättigt ist, ohne dass bereits grössere Mengen Eisenoxydul gebildet sind, und giesst dann diese erste Schlacke so viel wie möglich ab. Leider ist bei den bisherigen Constructionen der Bessemerbirnen ein auch nur annähernd vollständiges Abgiessen der Schlacke nicht möglich, ohne dass nicht gleichzeitig grosse Mengen Stahl mit der Schlacke aus der Birne fliessen. Es bleibt deshalb stets beim Abgiessen dieser ersten phosphorsaurereichen Schlacke ein Theil derselben in der Birne zurück, welcher sich dann in der zweiten Schlacke findet.

Nach dem Abgiessen der ersten Schlacke wird das zweite Zuschlagsquantum, also ein drittel bis ein viertel des Gesamtquantums zugefügt und dann die Charge fertig geblasen. In dieser letzten Periode wird die eisenreiche, phosphorsäureärmere Schlacke gebildet.

Die praktische Erprobung der auf das Studium des Thomasprocesses begründeten Voraussetzungen in dem Thomasstahlwerk zu Hörde ergab deren vollständige Richtigkeit; der Hörder Verein arbeitet seit längerer Zeit nach der hier entwickelten Methode.

Die folgenden Analysen zeigen die Unterschiede der Anfangs- und Endschlacken; letztere repräsentiren jedoch, wie bemerkt, keine reinen Endschlacken, sondern ein Gemisch aus den ersten Schlacken und den Endschlacken.

Analysen der ersten Schlacke:

P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	MgO	Fe	MnO	CaS
27.31	6.25	53.06	3.76	5.75	3.47	0.96
28.10	4.42	52.27	4.73	6.24	4.46	1.19
28.95	5.45	51.52	4.60	3.82	4.42	1.24
31.29	4.46	—	—	3.56	—	—
31.50	4.56	58.88	2.54	1.80	2.06	—
32.59	5.19	60.72	—	—	2.16	Blättrige Auscheidungen lichtgrün.

Analysen der zweiten Schlacke:

P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	MgO	Fe	MnO	CaS
17.79	4.29	44.78	5.44	19.09	4.45	0.83
					Mn	
16.10	4.38	44.60	2.14	24.01	3.26	—
17.26	4.68	43.49	5.81	19.75	3.85	0.81

Erste und zweite Schlacke von zwei Chargen:

P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe
27.65	4.89	4.50	17.30	2.96	22.16
29.67	4.45	4.77	16.03	2.74	23.65

Bei dieser modificirten Führung des Thomasprocesses erspart man, abgesehen vom geringeren Eisenabbrand, von der durch den heisseren Gang der Chargen bedingten Möglichkeit, grössere Mengen Stahlschrot im Converter zuzusetzen und abgesehen von der Erleichterung der nahezu vollständigen Entfernung des Phosphors (bis zu 0.015 pCt.) allein an Zuschlagskalk pro Tonne Roheiseneinsatz mindestens $\frac{1}{2}$ Mark.

Andrerseits erhalten die Hüttenwerke in der zweiten Schlacke ein werthvolles Rohmaterial für die Roheisenerzeugung, während in der ersten Schlacke der Landwirthschaft ein seines hohen Phosphorsäure- und Kalkgehaltes wegen wichtiges Düngemittel geboten wird. Der hohe Phosphorsäuregehalt der ersten Schlacke gestattet deren Transport auf weite Entfernungen; die in der zweiten Schlacke enthaltene Phosphorsäure kehrt wieder in den Entphosphorungsprocess zurück. Da die alten Halden von Puddelschlacken, welche bisher für den Thomasprocess auf den rheinisch-westphälischen Werken die Hauptphosphorquelle bilden, in kurzer Zeit aufgearbeitet sein werden, so ist in der zweiten Schlacke des hier beschriebenen modificirten Thomasprocesses ein wichtiger und werthvoller Ersatz für die Puddelschlacke gegeben. Wie sehr die gewöhnlichen Thomasschlacken in ihrer Zusammensetzung und insbesondere im Phosphorgehalt differiren, geht aus beifolgender Tabelle hervor. (Siehe Seite 1890.)

Die grosse Bedeutung des Thomasprocesses für die deutsche Eisen- und Stahlindustrie ist bald nach dem Bekanntwerden dieses Processes von den berufenen Vertretern dieser Industrie erkannt und besonders auch von dem Geheimen Oberbergrath Dr. Wedding in dessen vorzüglichem Lehrbuch über den basischen Process gewürdigt worden. Erst später aber wurde man darauf aufmerksam, dass die Vortheile, welche diese hochwichtige Erfindung unserer Landwirthschaft bringt, den Vortheilen, welche die deutsche Flusseisen- und Flusstahlfabrikation derselben verdankt, mindestens gleichwerthig sind. Die deutsche Landwirthschaft hat also ein lebhaftes Interesse an der weiteren Entwicklung und Ausdehnung des Thomasprocesses, welcher ihr die in den einheimischen Erzen vertheilte Phosphorsäure in concentrirter und relativ leicht assimilirbarer Form zuführt.

Die Phosphorsäure der Thomasschlacke wird gegenwärtig bereits in mehreren Formen der Landwirthschaft zugeführt, so namentlich:

1. in der Form der gewöhnlichen Thomasschlacke älterer Darstellung, im gepulverten Zustande;

	P ₂ O ₅	Si O ₂	Ca O	Mg O	Fe O	Fe ₂ O ₃	Mn O	Ca S	Al ₂ O ₃
Schlacken von Middlesbro (Bobhow Vaughan)	8.60	17.78	46.62	5.76	16.71	—	1.22	—	2.45
Schlacken von Middlesbro (Bobhow Vaughan)	14.26	10.00	50.60	4.96	17.14	—	1.80	—	—
Schlacken von (North Eastern Steelw.)	12.92	9.80	—	—	—	18.54 Fe	—	—	—
» » » » »	16.09	7.42	53.30	2.06	11.70	—	5.70	0.62	4.08
» » » » »	19.07	7.07	46.91	5.92	9.18	3.78	5.81	1.03	—
» » Witkowitz, Mähren	17.20	5.94	46.19	0.76	7.07	11.42	7.14	1.88	—
» » Kladno, Böhmen	10.99	11.33	48.28	0.25	12.53	6.93	5.58	0.61	—
» » Saarwk. (Neunkirchen)	17.28	9.02	50.95	—	—	10.63 Fe	—	—	—
» » Lothringen (de Wendel)	14.16	6.75	—	—	—	—	—	—	—
» » den Rhein. Stahlwerken	14.85	9.91	53.98	—	7.20	3.94	—	—	—
» » » » »	15.99	7.56	55.22	—	9.15	4.81	—	—	—
» » Rothe Erde (Aachen)	17.23	6.60	53.28	2.50	10.66	4.40	3.40	1.06	—
» » » » »	15.19	10.49	57.12	—	8.29	2.92	—	—	—
» » Hörde	17.77	5.87	47.64	—	14.20	—	—	—	—
» » » » »	19.88	4.48	46.00	—	12.0 Fe	—	—	—	—
» » » » »	21.23	4.88	48.50	—	12.5 »	—	—	—	—

2. in der Form der neueren, gehaltreicheren Schlacke nach Patent No. 34416, ebenfalls als feines Pulver;
3. in der Form eines aus den Schlacken dargestellten Präcipitats, welches im Wesentlichen aus Calciumbiphosphat besteht.

Augenblicklich herrscht in landwirthschaftlichen Kreisen besonders starke Nachfrage nach gepulverten rohen Schlacken, wegen deren Billigkeit; wobei der Schlacke ad 2 ihres bedeutenderen Phosphorsäuregehalts und der leichteren Verfrachtung wegen, unbedingt der Vorzug zukommt. Die Phosphorsäure in diesen Formen 1 und 2 hat sich besonders wirksam für Moorländereien, saure und Sandböden erwiesen, und da sie sich in diesen Formen am billigsten stellt, so ist es zwar erklärlich, dass die Nachfrage danach sich zunächst auch für alle anderen Bodenarten verallgemeinert hat, aber ich kann die Anschauung nicht theilen, als ob das rohe Thomasschlackemehl für alle Aecker und für alle Fruchtarten ein durchaus geeigneter Phosphorsäuredünger sei. Auf Moor- und Sandböden nämlich wirkt die Schlacke nicht allein vermöge ihres Phosphorsäuregehalts, sondern auch ihres hohen Kalkgehalts wegen günstig ein, wovon letztere Wirkung aber für andere Böden nicht immer von Belang ist, oder andernfalls durch eine Düngung mit dem billigeren Kalk allein erreicht werden kann. Da, wo nur die Phosphorsäure allein als düngendes Agens in Betracht kommt, wird unzweifelhaft das oben unter 3 genannte, aus Schlacken dargestellte Präcipitat von Calciumbiphosphat den rohen Schlacken vorgezogen werden, sobald sich die Ansichten über die Schlackenwirkung mehr geklärt haben.

Das aus der salzsauren Lösung der Schlacken durch vorsichtige Neutralisation mit Kalkmilch gefällte, durch Filterpressen von der Lauge getrennte und ausgewaschene Präcipitat stellt sich als ein weisses, mit einem Stich in's gelbliche versehene, höchst zartes Pulver dar, welches nach den Untersuchungen des Agriculturchemikers Dr. M. Fleischer in Bremen viel leichter löslich in kohlensaurem Wasser ist als fein pulverisirte und geschlämmte Thomasschlacke. Nach demselben lösen 100 Theile mit Kohlensäure gesättigtes Wasser:

12.6	Theile	Phosphorsäure	aus Präcipitat (Calciumbiphosphat) der	Actiengesellschaft Fertilitas, und nur	
5.6	»	»	aus fein geschlämmter Schlacke.		

Allerdings kommen aus anderen Bezugsquellen auch Präcipitate in den Handel, welche die Phosphorsäure nicht an Calcium, sondern vorwiegend an Eisen gebunden enthalten, und die dann gegen kohlen-saures Wasser nur eine geringe Löslichkeit, geringer als die der Schlacke selbst, zeigen. So fand Dr. Fleischer ein Präcipitat, als aus Eisenphosphat bestehend, mit nur 16.4 pCt. Phosphorsäure.

Die Actiengesellschaft Fertilitas (Wiesbaden) stellte in den letzten Jahren aus Thomasschlacken nach den mir patentirten Verfahrungsweisen¹⁾ bereits über 5 Millionen Kilo Calciumbiphosphat, mit einem Gehalte von 33—38 pCt. Phosphorsäure her. Es ist einleuchtend, dass die in dieser äusserst fein vertheilten Form an nur 2 Aequivalente Kalk gebundene Phosphorsäure weit leichter assimilirbar sein muss als die in der Thomasschlacke enthaltene Phosphorsäure, welche, nach der Zusammensetzung der krystallinischen Ausscheidungen dieser Schlacke zu urtheilen, an 4 Aequivalente Kalk gebunden erscheint²⁾.

Das gefällte Calciumbiphosphat eignet sich, wie leicht einzusehen, auch vortrefflich zur Darstellung von Superphosphaten, und diese werden da, wo dieselben bisher rationell angewandt wurden, auch künftighin das Feld behaupten können, namentlich da dieselben bei den stetig sinkenden Schwefelsäurepreisen zu billigeren Preisen als früher darzustellen sind. Ebenso darf angenommen werden, dass die sorgfältig dargestellten Präcipitate sich ein grösseres Absatzgebiet erobern werden, sofern nur die erforderliche Salzsäure zu hinreichend billigem Preise beschafft werden kann. Von Präcipitaten freilich, welche, mit ungeheurem Salzsäureaufwand hergestellt, ärmer an Phosphorsäure sind, als die rohe Thomasschlacke, aus welchen dieselben gewonnen wurden, und in welchen die Phosphorsäure an Eisen gebunden ist, während sie in der rohen Schlacke als Kalkphosphat vorhanden ist, spreche ich hier nicht.

Ueber den relativen Werth der Superphosphate, der Präcipitate und der Schlackenmehle können nur länger fortgesetzte Düngungsversuche hinreichende Sicherheit bringen, und es ist dankend anzuerkennen, dass verschiedene landwirthschaftliche Vereine die Anstellung derartiger Parallelversuche beschlossen haben. Auch die Liebigstiftung sucht in dankenswerther Weise durch ein Preisausschreiben neues Material zur Beurtheilung des relativen Düngungswerthes der verschiedenen Phosphate herbeizuschaffen. Welcher Art aber auch die praktischen Erfahrungen der nächsten Jahre sein mögen, jedenfalls steht die Thatsache fest, dass der Landwirthschaft in den Thomasschlacken eine werthvolle und dauernd-ausgiebige Quelle der Phosphorsäure erschlossen ist. Phosphorsäure, Kali und Stickstoff sind bekanntlich die wichtigsten Pflanzennährstoffe, und da für die beiden ersteren jetzt

¹⁾ Siehe Patentschriften 24130 und 25020, sowie Berg- und Hüttenmännische Zeitung XLIII, No. 21.

²⁾ Hr. G. Hilgenstock in Hörde hat schon früher und neuerdings nachgewiesen, dass die in den Blasenräumen der Schlackengüsse sich vorfindenden schönen Krystalle aus vierbasisch-phosphorsaurem Kalk bestehen (siehe Vortrag in der General-Versammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute am 27. Juni 1886.)

bezw. in den Thomasschlacken und den Stassfurter Kalisalzen eine nicht so leicht zu erschöpfende Fundgrube gegeben ist, der Stickstoff aber als Ammoniak in grossen Mengen bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger Körper gewonnen wird, so darf Deutschland getrost der Zukunft entgegen sehen, ohne befürchten zu müssen, dem Schicksal vieler älterer Kulturstaaten zu verfallen, welche, unbekannt mit den Gesetzen der Pflanzenernährung, landwirthschaftlichen Raubbau trieben und ihre Aecker der Verödung preisgaben.

395. H. Noerdlinger: Ueber die Oxydation reiner Myristinsäure durch Salpetersäure.

(Eingegangen am 2. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Trotz Arppe's bahnbrechenden Untersuchungen¹⁾ über die Oxydation der Fette sind bislang nur wenige Glieder der Fettsäurereihe $C_nH_{2n}O_2$ in reinem Zustande der Oxydation durch Salpetersäure unterworfen und die dabei entstehenden Producte eingehend untersucht worden. Von den höheren Gliedern der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ ist es einzig die Stearinsäure, die im Jahre 1883 von Dietterle mit dem 3fachen ihres Gewichts reiner Salpetersäure, specifisches Gewicht 1.3, oxydirt wurde²⁾, und wobei neben den niedereren Gliedern der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ von zweibasischen Säuren in reichlicherer Menge Sebacinsäure und Korksäure, in geringerer Menge und vermuthlich als Zersetzungsproducte der beiden ersteren Adipinsäure und Bernsteinsäure erhalten wurden; andere Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$ hat Dietterle nicht gefunden. In der neuesten Zeit hat ferner Carotte³⁾ dieselbe Säure mit Salpetersäure oxydirt, im Gegensatz zu Dietterle aber, der reine Stearinsäure in Anwendung brachte, die Stearinsäure des Handels, also ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure, mit 12 Gewichtstheilen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.36 neun Tage lang im Rückflusskühler oxydirt und dabei einzig Bernsteinsäure und Glutarsäure erhalten, er nimmt aber mit Bezug auf seine frühere

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 95, 248; 122, 101; 124, 99 a. a. O.

²⁾ Berner Inauguraldissertation, Cannstatt 1883.

³⁾ Comptes rendus 1886, 102, 692; Diese Berichte XIX, Ref. 297.