

frei, der chemischen Gesellschaft ein Exemplar der zweiten und dritten Auflage (1881 und 1885) vorzulegen.

Da ich die Absicht hatte und habe, meine Methode nächstens ausführlich auszuarbeiten, indem ich zeigen werde, dass man sehr bequem auf einer Tafel nicht allein die grossen und kleinen Perioden, sondern auch die relative Energie der Elemente leicht zur Anschauung bringen kann, ist wohl der Zweck dieses Prioritätsanspruches gerechtfertigt.

643. Edmund Jensch: Beiträge zur Kenntniss des Tetracalciumphosphats und der basischen Converterschlacke.

(Eingegangen am 3. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem Dr. Fleischer-Bremen der Nachweis gelungen war, dass fast sämmtliche Phosphorsäure der basischen Converterschlacke, sog. Thomasschlacke, an Kalk und Magnesia gebunden ist, hielt man allgemein diese Schlacke für Tricalciumphosphat, das in einem Bade von Metalloxyden gelöst sei. Das ungemein häufige Auftreten dünner brauner, ja zuweilen schwärzlich gefärbter tafelariger Krystalle sowie von Büscheln blauer Nadeln, ferner deren leichte Verwitterung in feuchter Luft, ausserdem aber auch die im Vergleich zur Phosphorsäure der Apatite und Kopolithe ausnehmend schnelle Löslichkeit der Schlackenphosphorsäure führten bald zu der Vermuthung, dass dieselbe in anderer Form als Tricalciumphosphat in der Schlacke vorhanden sein müsse. Hilgenstock gelangte denn auch auf Grund eingehender mikroskopischer und analytischer Untersuchungen zu dem Schluss, dass die basische Converterschlacke vorwiegend aus Krystallen besteht, deren chemische Zusammensetzung einem Tetracalciumphosphat entspricht. Obgleich eine derartige Verbindungsform der Phosphorsäure bisher nicht bekannt war und mit den Gesetzen der trihydrischen Säuren nicht vereinbar ist, so wurden doch seine Angaben von den verschiedensten Seiten bestätigt und dieses neu entdeckte Salz in Ermangelung einer besseren Erklärung als eine Extravaganz der Phosphorsäure bezeichnet. Wenn nun dieses Tetracalciumphosphat ein besonderes chemisches Individuum sein soll, so muss es auch auf anderem Wege künstlich darstellbar sein. Verfasser hat sich daher bemüht, dasselbe im Laboratorium in kleinem Maassstabe künstlich zu erhalten durch heftiges Glühen einer gleichmässigen

Mischung von 84.7 pCt. reinem Tricalciumphosphat mit 15.3 pCt. *Marmora usta* (von 99.0 pCt. Calciumoxyd), also einer Mischung, welche der Zusammensetzung des Tetracalciumphosphats entspräche. Nun ist es — vielleicht in Folge ungenügender Hitzgrade — allerdings nicht gelungen, jene bereits erwähnten Krystalle zu erzielen, eine Aenderung der chemischen Natur des Gemenges war — abgesehen von dem nach dem Glühen eingetretenen Farbenwechsel von weiss zu dunkelgrau — jedoch insofern eingetreten, als eine 10procentige Lösung neutralen Ammoniumacetats nur Spuren der Phosphorsäure des Tricalciumphosphats (0.02 pCt.) innerhalb dreier Tage löste, während die gleiche Lösung dem geglühten Gemisch in derselben Zeit 1.27 pCt. der darin enthaltenen Phosphorsäure entzogen hatte. Der Versuch wurde darauf in grösserem Maassstabe wiederholt mit äusserst fein gemahlten podolischen Phosphoriten (99.6 pCt. unter 0.25 mm Korngrösse) von nachstehender Zusammensetzung:

$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$	79.65 pCt.
CaCO_3	9.83 »
$\text{FeOPO}_4, \text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_5$	3.44 »
Sand und Thon	2.18 »
Organische Substanz	5.67 »
Sa. 99.77 pCt.	

Denselben wurde in Gestalt von *Marmora usta* ein beträchtlicher Ueberschuss an Kalk gegeben und das Gemenge in hessischen Tiegeln im Sefströmgebläse so lange erhitzt, bis die Verbrennung des Phosphors begann. Eine vollkommene Schmelzung fand nicht statt, die zusammengesinterte Masse zerfiel indess nach 2 Tagen zu einem losen Pulver, das nach sechsständiger Behandlung mit schwach saurer Ammoniumcitratlösung 3.84 pCt. citratlöslicher Phosphorsäure aufwies, während eine entsprechende Behandlung des ungeglühten Pulvers nur 0.26 pCt. dieser Modification ergab. Durch den Glühprocess hatte demnach zweifellos eine Umsetzung derart stattgefunden, dass das Tricalciumphosphat sich mit einem Theile des überschüssigen Aetzkalks vereinigte. Eine Bildung von Bicalciumphosphat in Folge der 2tägigen Berührung mit trockener Zimmerluft erscheint ausgeschlossen, weil eine Aufnahme von Wasser nicht nachgewiesen werden konnte. Der Rest dieses geglühten Pulvers wurde in einem offenen, der Luft zugänglichen Gefässe aufbewahrt und nach ca. $\frac{1}{4}$ Jahre wiederum auf seinen Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure geprüft. Jetzt war allerdings Hydratwasser nachweisbar — 0.92 pCt. — gleichzeitig hatte aber auch eine ansehnliche Aufnahme von Kohlensäure stattgefunden — 2.04 pCt. — und Hand in Hand damit die Bildung von Bicalciumphosphat (5.62 pCt. citratlöslicher Phosphorsäure). Der Einwand, dass nur durch den Ueberschuss an Aetzkalk, auch ohne vorausgegangenen Glühprocess, die Umwandlung in Bicalciumphosphat

erfolgt wäre, wird dadurch hinfällig, dass eine ungeglühte Probe desselben ursprünglichen Gemisches unter denselben Bedingungen den gleichen Zeitraum hindurch aufbewahrt wurde und dass trotz der Aufnahme von 1.20 pCt. Hydratwasser und 2.19 pCt. Kohlensäure nur eine Steigerung von 0.12 pCt. citratlölicher Phosphorsäure, nämlich von 0.26 pCt. auf 0.38 pCt. stattgefunden hatte.

Im Anschluss hieran führe ich die von Hasenclever¹⁾ berechneten Durchschnittswerthe für die Thomasschlacken aller deutschen Werke an, ferner diejenigen von den Stahlwerken zu Friedenshütte O.-Schl. und Witkowitz i. Mähren, vom Verfasser ermittelt aus 12 bezw. 4 Analysen der von diesen Werken stammenden Schlacken.

	Hasenclever	Friedenshütte	Witkowitz
P ₂ O ₅ . . .	17.25	18.93	16.86 pCt.
CaO . . .	48.29	54.87	49.45 »
MgO . . .	4.89	4.90	1.26 »
FeO . . .	9.44	8.83	9.88 »
F ₂ O ₃ . . .	3.78	5.20	5.96 »
Al ₂ O ₃ . .	2.04	3.51	2.17 »
MnO . . .	3.91	0.51	2.93 »
S	0.49	0.44	0.61 »
SO ₃ . . .	0.22	—	0.10 »
SiO ₂ . . .	7.96	6.85	10.08 »

Aus dieser Zusammensetzung ist also ersichtlich, dass der nach Bildung des Tetracalciumphosphats noch verbleibende Kalk nur zum kleinsten Theile unverbunden als unveränderter Aetzkalk in der Schlacke vorhanden sein kann. Ein Theil hat sich mit Kieselsäure zu Kalksilicat vereinigt, der Rest bildet mit Eisen und Mangan Eisenoxyd- bezw. Manganoxydkalk, so dass unter besonderer Zugrundelegung der Friedenshütter Zahlen die ganze Schlacke betrachtet werden kann als bestehend aus:

4 CaO + P ₂ O ₅ = 48.78 pCt.,	davon CaO = 29.85 pCt.
3 CaO + Mn ₂ O ₃ = 1.20 »	» » = 0.62 »
3 CaO + Fe ₂ O ₃ = 30.77 »	» » = 15.76 »
2 CaO + SiO ₂ = 19.59 »	» » = 12.74 »
CaS = 0.99 »	» » = 0.55 »

Sa. 101.33 pCt.

Sa. 59.52 pCt.

Gehalt an Calciumoxyd nach dem Mittelwerthe 54.87 pCt.

Diese Zahlen stimmen also annähernd überein. In Wirklichkeit allerdings unterliegt diese normale Zusammensetzung verschiedenen Abweichungen, weil einmal ein Theil des Kalkes beim Converterprocesse der Schmelzung entgangen ist und sich daher unverändert vor-

¹⁾ Vergl. Dr. M. Fleischer, die Entphosphorung des Eisens, Berlin 1885.

findet, andererseits aber auch ein Theil des Eisens in fein vertheiltem metallischen Zustande bezw. in kleinen Tröpfchen oder als Oxydul in der Schlacke befindlich ist. Der Gehalt an Thonerde wurde in obiger Zusammenstellung nicht berücksichtigt, da er als eine dem Dolomitmutter entstammende Verunreinigung anzusprechen ist. — Aus der Natur dieser Zusammensetzung erklären sich auch zum Theil die Bedenken gegen die Verwendung der gemahlene rohen Thomasschlacke als Düngemittel.

Da sich die Anschliessung dieser Schlacke verschiedenen chemischen Agentien gegenüber anscheinend besonders schwierig erwies, welche Widerstandsfähigkeit man dem voraufgegangenen Glühproceß zuschrieb, so gelangten Einzelne zu der Ansicht, dass ein überwiegender Theil der durch Aufschliessen gefundenen Phosphorsäure in der Thomasschlacke nicht als solche, sondern als Eisenphosphoret enthalten sei — sei es nun durch unzureichende Oxydation im Converter oder durch nachträgliche Reduction in der erkaltenden Schlacke — wodurch natürlich der Düngewerth der Thomasschlacke erheblich herabgesetzt würde, da das Phosphoreisen keinen Pflanzennährstoff bildet. Nach den Untersuchungen des Verfassers ist jedoch die Annahme einer besonders schwierigen Aufschliessbarkeit des Thomasphosphats, das selbst den stärksten chemischen Agentien widerstehen soll, durchaus irrig. Es gelangten ausschliesslich Schlackenproben von Friedenshütter Material zur Untersuchung, deren Ergebniss ich anbei folgen lasse.

Schmelzmethode mit	Aufschliessung mit					Differenz P ₂ O ₅	P ₂ O ₅ an- nehmbar als Phos- phoret.
	KCl + K Na > Carbonat	3 HCl + 1 HNO ₃	HNO ₃	Mittel	HCl		
P ₂ O ₅							
1. 17.91	17.96	17.90	17.92	17.24	0.68	3.79 pCt.	
2. 19.65	19.65	19.55	19.62	19.50	0.12	0.61 »	
3. 19.05	18.94	18.86	18.95	18.72	0.23	1.23 »	
4. 18.82	18.93	19.05	18.97	18.81	0.16	0.85 »	
5. 20.64	20.61	20.52	20.59	20.12	0.47	2.33 »	
6. 18.30	18.29	18.24	18.28	18.10	0.18	0.99 »	
7. 18.67	18.53	18.54	18.58	18.56	0.02	0.11 »	
8. 17.70	17.67	17.80	17.72	17.26	0.46	2.66 »	
	Durchschnitt		18.83	18.54	0.29	1.54 »	

Nicht 30 pCt., wie von mancher Seite behauptet wurde, sondern nur 1½ pCt. der in der Thomasschlacke befindlichen Phosphorsäure sind möglicherweise als Eisenphosphoret annehmbar. Prof. J. Klein-Breslau, welcher Schlackenproben der verschiedensten Herkunft auf ihren Gehalt an Eisenphosphoret prüfte, gelangte zu noch günstigeren Zahlen.

