

**GLÜHAUFSCHLIESSUNG DER PHOSPHORITE
MIT KIESELSÄURE ZWECKS GEWINNUNG EINES
CITRALLÖSLICHEN DÜNGMITTELS**

VON

JAAK KUUSK
MAG. CHEM. TECHN.

TARTU 1930

**GLÜHAUFSCHLIESSUNG DER PHOSPHORITE
MIT KIESELSÄURE ZWECKS GEWINNUNG EINES
CITRALLÖSLICHEN DÜNGMITTELS**

VON

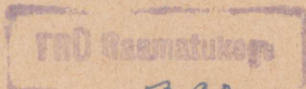
JAAK KUUSK

MAG. CHEM. TECHN.

TARTU 1930

Acta et Commentationes Universitatis Tartuensis (Dorpatensis) A XX.1.

Et.



5292

Vorwort.

Am Anfang des Jahres 1927 habe ich mich, auf einen Vorschlag des Herren Prof. M. Wittlich, mit der Aufgabe befasst, durch entsprechende Untersuchungen festzustellen, inwieweit es möglich ist und vom technischen Standpunkte aus aussichtsvoll sein könnte, den estländischen Phosphorit zu einem dem Rhena-niaphosphat¹⁾ ähnlichen Produkt zu verarbeiten.

Der Anlass hierzu ist wohl darin zu sehen, dass der estländische Phosphorit (auf den man durch die Untersuchungen von Dr. M. v. Wrangel aufmerksam geworden ist) in verhältnismässig grosser Menge vorhanden ist und zu einem der wichtigsten Mineralschätze Estlands werden könnte, wenn sich eine passende Methode zu seiner Verarbeitung ausfindig machen liesse.

Die Versuche in dieser Richtung wären aber fast erfolglos geblieben (wahrscheinlich wegen der Fluorapatitstruktur des estländischen Phosphorits und der sich in ihm befindenden grösseren Sandmenge), hätte ich nicht dabei beobachtet, dass der estländische Phosphorit schon durch blosses Erhitzen auf ca 1400° in 2⁰/₀-ger Citronensäure löslich wird.

Es schien möglich, dass auf diese Erscheinung eine neue Methode zur Verarbeitung des estländischen Phosphorits zu einem citrallöslichem Phosphatdüngmittel aufgebaut werden könnte.

Von dieser Beobachtung an bis zur Mitte des Jahres 1929 befasste ich mich deshalb mit der Aufgabe, diese Erscheinung, die technischen Aufschlussmöglichkeiten im Auge behaltend, näher zu studieren. Zuerst wurden Untersuchungen angestellt, um die optimalen Aufschlussbedingungen des estländischen Phosphorits aufzufinden und danach über die Anwendbarkeit der Methode für technische Zwecke urteilen zu können.

Die dabei auftretenden, anfänglich unerklärbaren, Erscheinungen machten jedoch ein eingehenderes Studium des Einflusses verschiedener Faktoren auf die Aufschlussung sowohl des est-

ländischen Phosphorits, als auch einiger ausländischer Phosphorite bzw. Apatite notwendig.

Hierbei wurde aber die Glühaufschliessbarkeit der Phosphorite durch Kieselsäure im allgemeinen, in Abhängigkeit von deren chemischer Zusammensetzung (und einigen physikalischen Eigenschaften), einigermaßen geklärt.

Der grösste Teil der zum genannten Zwecke ausgeführten Untersuchungen ist in der vorliegenden Übersicht wiedergegeben.

Herr Prof. G. Landesen, Leiter des Chemischen Instituts, hat mir während der Ausführung dieser Untersuchungen verschiedenen Laboratoriumbedarf und wertvolle Apparate überlassen, wofür ich ihm hiermit meinen aufrichtigsten Dank ausspreche.

Herrn Prof. A. Nõmmik bin ich für seine Unterstützung bei der Ausführung der Vegetationsversuche und für die Überlassung einiger Phosphoritproben Dank schuldig.

Meinen besonderen Dank möchte ich aber meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. M. Wittlich, Leiter des Technologischen Laboratoriums, wo der grösste Teil der experimentellen Untersuchungen ausgeführt wurde, für seine Unterstützung und das von ihm meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse auch an dieser Stelle aussprechen.

Der Verfasser.

I. Aufschliessung des estländischen Phosphorits.

1) Charakter des estländischen Phosphorits.

Der estländische Phosphorit besteht aus Brachiopodenschalen, die nach den häufigeren „Obolenarten“ gewöhnlich Obolenschalen genannt werden.

Die Obolenschalen haben eine etwas rundliche Form und der Durchmesser beträgt höchstens ca 3 cm, während die maximale Dicke der Schalen bis ca 2 mm betragen kann.

Die Zusammensetzung der Obolenschalen, d. h. des estländischen Phosphorits, ist von vielen Forschern, wie C. Schmidt²⁾, A. Kupfer³⁾, A. Mickwitz⁴⁾, A. Öpik⁷⁾ u. a. untersucht worden.

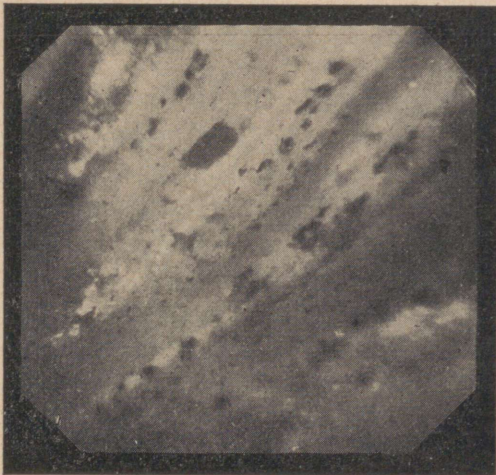


Fig. 1.

Nach ihren und meinen eigenen Untersuchungen bestehen die Obolenschalen hauptsächlich aus einer homogenen, nach seiner chemischen Zusammensetzung dem Fluorapatit sehr nahe-

kommenden Substanz, die mit dünnen CaCO_3 - (bzw. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -) Schichten durchsetzt ist.

Die oben wiedergegebene Mikrophotographie veranschaulicht das Bild eines Dünnschliffes einer Obolenschale im Polarisationsmikroskop in ca 150-facher linearer Vergrößerung unter gekreuzten Nikolprismen. Man sieht in der Mitte des Bildes zwei nebeneinander laufende weisse Streifen, die als aus CaCO_3 bestehend erkannt wurden. Die dunklen Flecken im Bilde rühren von organischen Pigmenten bzw. von Fe_2O_3 her.

Als einen der wichtigsten akzessorischen Bestandteile enthalten die Obolenschalen in wechselnder Menge FeS_2 oder Fe_2O_3 , die die Obolenschalen in einzelnen Körnern oder Anhäufungen durchsetzen oder der Oberfläche derselben anhaften.

Es sei hierbei, als ein Beispiel, eine von A. Öpik angeführte Analyse der Obolenschalen (Stielklappe von *Obolus apollinis*) wiedergegeben: Feuchtigkeit 0,89%; Unlösliches 0,67%; Glühverlust 2,62%; 2,20% CO_2 ; 35,45% P_2O_5 ; 1,21% SO_3 ; 2,77% F; 0,11% Cl; 50,22% CaO; 0,16% MgO; 3,46% FeS_2 ; 0,97% Fe_2O_3 ; 0,34% Al_2O_3 .

Es sei noch bemerkt, dass unter den mir bekannten Analysen des estländischen Phosphorits eine von A. Öpik angeführte Analyse mit 8,59% Gesamt- Fe_2O_3 den höchsten Gehalt an Fe_2O_3 aufweist.

2) Vorkommen des estländischen Phosphorits.

Die Obolenschalen oder deren Trümmer bilden mit dem Sande und anderen akzessorischen Bestandteilen, wie Fe_2O_3 , FeS_2 u. a., im Obolensandstein des estländischen Ordoviciums eine oder mehrere Schichten, die durch grössere Anhäufung dieser Schalen charakterisiert sind.

Je nachdem, ob die Obolenschalen in diesen Schichten sich in mehr oder weniger zertrümmertem Zustande befinden, unterscheidet man: 1) Detritus (zertrümmerte Obolenschalen) und 2) Obolenkonglomerat oder Phosphoritschicht (nur wenig zertrümmerte Schalen).

Der Obolensandstein kann längs des ganzen estländischen Ginties verfolgt werden, wo er zahlreiche Aufschlüsse bietet.

Nach Angaben von A. Öpik tritt der Detritus im Obolensandstein von Baltiski bis Nõmmeveski auf. Seine Schichtdicke kann dabei bis zu ca 1 m und der Gehalt dieser Schicht an P_2O_5 bis zu ca 17% P_2O_5 ansteigen.

Das vom technischen Standpunkte wichtigere Obolenkonglomerat oder die eigentliche Phosphoritschicht — bzw. -schichten — können im Obolensandstein von Tallinn angefangen bis über Narva nach Russland verfolgt werden.

Die Dicke der Obolenkonglomeratschicht beträgt höchstens 1,5 m und der Gehalt an P_2O_5 ca 30% P_2O_5 . Es ist der Vorrat an Obolenkonglomerat einer Fläche, die durch die Verbindungslinie der Ortschaften Tallinn — Lagedi — Saha — Kostivere — Kiiu — Tsitre und die Strandlinie begrenzt ist, auf ca 28500000 t $Ca_3P_2O_8$, und derjenige einer anderen Fläche, die durch die Verbindungslinie von Purtse mit Narva und die Strandlinie begrenzt ist, auf ca 36000000 t $Ca_3P_2O_8$ berechnet worden.

3) Landwirtschaftliche Verwendung des estländischen Phosphorits.

Einige technische Verwertung gab es bisher nur für die s. g. Phosphoritschichten.

Wie schon aus dem oben Gesagten hervorgeht, stellt die Phosphoritschicht einen mehr oder weniger lockeren Sandstein dar, in dem in verschiedener Menge Obolenschalen angehäuft sind.

Da dieser Sandstein leicht in Sandkörner und Obolenschalen mit geringem Sandgehalte zerfällt, und da die Korngrösse des Sandes, im Vergleich zu der Korngrösse der Hauptmasse der Obolenschalen, klein ist, so lässt sich die Hauptmenge des Sandes aus dem Rohphosphat in technischer Weise, durch Aussieben desselben, entfernen.

Eine gewisse Menge des Sandes haftet dabei aber fester an den Obolenschalen und bleibt daher beim Sieben an denselben hängen, so dass man in einem derartig angereicherten Produkte noch etwas über 15% Sand findet, weshalb der Gehalt an P_2O_5 nicht leicht über 30% gesteigert werden kann.

In den Gruben von „Ulgase“, wo sich zur Zeit das einzige Unternehmen zum Abbau des estländischen Phosphorits befindet, gewinnt man auf diese Weise ein angereichertes Produkt, das noch 20—35% Quarzsand enthält, während der Gehalt an P_2O entsprechend zwischen 23—28% schwankt.

Für die Superphosphatindustrie ist ein derartig hoher Sandgehalt bzw. niedriger P_2O_5 -Prozentsatz störend, so dass der estländische Phosphorit in dieser Hinsicht kaum mit ausländischen Phosphoriten konkurrieren kann.

Der estländische Phosphorit hat hierzulande in geringerem Masse Verwendung gefunden, indem er in angereichertem, vermahlenem Zustande von Landwirten probeweise zur Düngung eines Bodens mit saurer Reaktion, wie z. B. Wiesen, ohne vorherige Aufschliessung, verwendet wird. Die Grundlage für eine derartige Verwendung des estländischen Phosphorits bilden die Untersuchungen von Dr. M. v. Wrangell^{5, 6)}, Agr. Ümarik⁸⁾, Agr. Liideman⁹⁾ u. a., die nachgewiesen haben, dass die Phosphorsäure des gemahlene estländischen Phosphorits durch einige Pflanzen, wie Senf, Wicke, Raps, Kartoffeln, teilweise ausgenutzt wird, besonders auf sauer reagierendem Boden. Eine gewisse Erklärung der Ausnutzbarkeit der Phosphorsäure durch derartige Pflanzen glaubte man darin erkennen zu können, dass der estländische Phosphorit in 2%-ger Citronensäure besser löslich sei als z. B. Apatit oder andere Phosphorite.

Da nun in der Literatur tatsächlich voneinander abweichende Angaben über die Löslichkeit des estländischen Phosphorits in 2%-ger Citronensäure gefunden wurden (wahrscheinlich durch die verschiedene Korngrösse des verwendeten Phosphorits verursacht), so habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um die Löslichkeit des estländischen Phosphorits, des Mineralapatits und des Florida-Phosphorits (Florida Pebble) in 2%-ger Citronensäure zu vergleichen.

Die Versuche mit den genannten Phosphaten wurden unter möglichst gleichen Vorbedingungen ausgeführt, nämlich: diese Phosphate wurden gleichartig zerkleinert, bis alles durch ein Sieb mit 5000 Maschen/cm² passierte; das Schütteln mit 2%-ger Citronensäure wurde in 250 cm³-Messkolben gleichzeitig in einem Schüttelapparat ausgeführt.

Die zur Untersuchung kommenden Phosphate enthielten an P₂O₅: estländischer Phosphorit — 27,26%, Florida-Phosphorit — 33,89% und Apatit — 40,34%.

Um bei jedem Versuch eine nahezu gleiche Menge von Gesamtphosphorsäure zu haben, wurde entsprechend vom estländischen Phosphorit ca 2,500 gr, vom Florida-Phosphorit ca 2,000 gr und vom Apatit ca 1,690 gr genommen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 und Fig. 2 zusammengestellt. Dabei ist in der Tabelle 1 und allen weiteren Tabellen unter a) die durch 2%-ge Citronensäure aufgelöste Gewichtsmenge des P₂O₅ in Bezug auf die Gesamtmenge des zur

Untersuchung genommenen Phosphates in Prozenten angegeben, während unter b) die durch 2%-ge Citronensäure aufgelöste Gewichtsmenge des P_2O_5 in Bezug auf die Gesamtmenge des zur Untersuchung gelangenden P_2O_5 -es in Prozenten angegeben ist.

Tabelle 1.
Löslichkeit der Phosphorite in 2%-ger Citronensäure.

Schütteldauer	Estl. Phosphorit		Florida-Phosphorit		Apatit	
	a	b	a	b	a	b
0,5 Stunden	7,40	27,15	6,55	19,38	5,84	14,48
1,0 "	7,84	28,76	7,24	21,42	6,46	16,01
2,0 "	8,51	31,22	7,92	23,43	7,57	18,77
4,0 "	9,00	33,02	8,47	25,06	8,46	20,97
6,0 "	9,32	34,19	8,80	26,04	8,94	22,16

Wie aus der Tabelle und der Figur ersichtlich, ist der estländische Phosphorit allerdings etwas löslicher, als der Florida-Phosphorit bzw. der Apatit. Die Unterschiede sind aber nicht

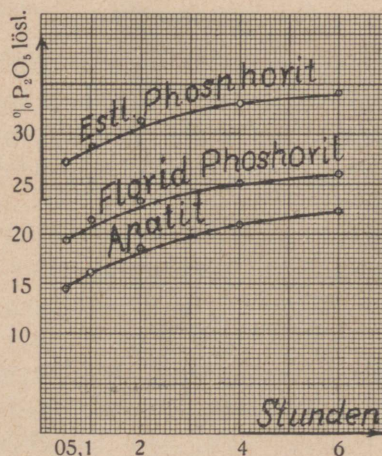


Fig. 2.

derartig gross, dass daraus etwa eine viel grössere Ausnutzbarkeit von P_2O_5 durch die Pflanzen bei estländischem Phosphorit gefolgert werden könnte.

Wenn man in der Fig. 2 den Verlauf der Kurven für die Löslichkeit der betreffenden Phosphate in 2%-ger Citronensäure

verfolgt, so sieht man, dass diese nahezu parallel verlaufen und zu verschiedenen Gleichgewichten ungelöst \rightleftharpoons gelöst zu führen scheinen. Der Grund hierzu wird wahrscheinlich darin liegen, dass der estländische wie auch der Florida-Phosphorit hauptsächlich allerdings die Apatitstruktur besitzen, dass sie aber in geringerem Masse P_2O_5 -Verbindungen enthalten, die in 2%-ger Citronensäure leichter löslich sind, als der Apatit.

Der Unterschied zwischen der Löslichkeit des estländischen Phosphorits und des Apatits in 2%-ger Citronensäure beträgt rund 12% der Gesamtphosphorsäure. Es ist wohl möglich, dass durch Pflanzen diese 12% der Gesamtphosphorsäure des estländischen Phosphorits etwa ebenso leicht wie z. B. im Thomasmehle ausgenutzt werden können.

Es ist daraus ersichtlich, dass der gemahlene, angereicherte estländische Phosphorit wohl kaum als Ersatz für aufgeschlossene Phosphatdüngemittel in Betracht kommen kann. Dass er bei der Kultivierung von Gramineen fast wirkungslos bleibt, ist durch die Vegetationsversuche von Dr. M. Wrangell⁶⁾ u. a. bewiesen.

4) Vorversuche.

Wie schon erwähnt, war das Ziel der vorläufigen Versuche festzustellen, inwieweit der estländische Phosphorit sich zu einem dem Rhenianaphosphat¹⁾ ähnlichen Produkt verarbeiten liesse. Es erschien gerade diese Methode zur technischen Aufschliessung des estländischen Phosphorits als aussichtsvoll, weil das Rohprodukt schon in grösserer Menge Sand (Quarz) enthält.

Man erwartete deshalb, dass nach Zugabe der geeigneten Alkalisalze zu dem angereicherten, vermahlenden Phosphorit und nach dem Erhitzen der erhaltenen Mischung auf ca 1100° das citronensäurelösliche Alkali-Ca-Phosphat erhalten werden könnte.

Ebenso liess sich annehmen, dass bei entsprechendem Glühen des estländischen Phosphorits mit dem estländischen Grünsande oder der Asche des Diktyonemaschiefers (K-Silikate) derartige citronensäurelösliche Phosphorsäureverbindungen entstehen.

Um für diese Vorversuche einen in der Technik leicht herstellbaren angereicherten Phosphorit zu erhalten, wurde aus den Phosphoritgruben in Ulgase eine angereicherte, vermahlene Probe desselben bezogen, die laut den ausgeführten Analysen 24,04% P_2O_5 , 29,82% Quarzsand, 1,58% Fe_2O_3 (gesamt) und 1,04% Al_2O_3

enthielt. Die Glühversuche wurden in einem Gasofen mit direkter Heizung ausgeführt. Obwohl die erste Glühofenkonstruktion etwas mangelhaft war und daher die abgelesenen Glühtemperaturen nicht ganz richtig sein konnten, seien die Ergebnisse dieser Vorversuche (Tabelle 2) angeführt.

Tabelle 2.
Ergebnisse der Vorversuche.

Dem Phosphorite zugesetzt	Glüh-tem- peratur	Glühdauer	Citrallöslichkeit ¹⁾	
			a	b
—	1000 ⁰	60 Min.	5,29	19,6
—	1200 ⁰	„ „	6,31	23,4
—	1300 ⁰	„ „	10,10	37,4
—	1360 ⁰	„ „	15,24	56,5
20% Na ₂ SO ₄	1100 ⁰	„ „	4,55	19,2
„ „	1250 ⁰	„ „	7,44	31,4
„ „	1350 ⁰	„ „	10,75	45,4
20% NaCl	1350 ⁰	„ „	9,96	43,3
20% K ₂ SO ₄	1330 ⁰	„ „	9,44	40,6
33,3% Grünsand	1360 ⁰	„ „	2,39	13,2
33,3% Diktyonemaasche	1330 ⁰	„ „	2,75	15,2

Aus dieser Tabelle geht die vorläufig unerwartete Tatsache hervor, dass der estländische Phosphorit, von der vorher angegebenen Zusammensetzung, durch blosses Glühen bei höheren Temperaturen citrallöslich wird, wobei der Zusatz von Alkalisalzen die Citrallöslichkeit des Glühphosphats nicht merkbar erhöht, während durch Zusatz von Grünsand bzw. von Asche des Diktyonemaschiefers die Citrallöslichkeit sogar herabgesetzt wird. Wenn also der estländische Phosphorit durch Alkalisilikate nicht aufschliessbar ist (Fluorapatit), wird doch seine Citrallöslichkeit durch blosses Glühen sehr gesteigert. Es war sogleich klar, dass auf dieser letztgenannten Erscheinung möglicherweise eine technische Methode zur Aufschliessung des estländischen Phosphorits (und der Phosphorite im allgemeinen) aufgebaut werden kann. Deshalb ergab sich als nächste Aufgabe, die Bedingungen zu untersuchen, von denen die Erhöhung der Citrallöslichkeit beim Glühen abhängig ist.

Es wurde sogleich durch einige Versuche festgestellt, dass die Citrallöslichkeit des nahezu sandfreien estländischen Phospho-

1) Citrallöslichkeit: siehe S. 22.

rits durch Glühen bei 1350° nicht gesteigert wird, woraus folgt, dass die im angereicherten Phosphorit vorhandene Kieselsäure beim Glühen den Phosphorit aufschliesst. Ehe ich nun an die Beschreibung weiterer und genauerer Untersuchungen herantrete, sollen die dabei angewandten Versuchs- und Untersuchungsmethoden beschrieben werden.

5) Glühofen. Temperaturmessung.

Die Ausführung der Glühversuche war mit grösseren Schwierigkeiten verbunden, weil eine der Vorbedingungen bei der Ausführung derartiger Versuche die einigermaßen genaue Messung der Glühtemperatur ist.

Diese konnte aber bei so hoher Temperatur (ca 1400°) praktisch im Laboratorium nur dann vorgenommen werden, wenn die zu glühende Phosphoritmasse, mit Wasser angefeuchtet und zu Briketten geformt, in allen Teilen auf nahezu dieselbe Temperatur erhitzt werden konnte.

Bei der Ausführung dieser Untersuchungen konnten aber keine kostspieligen und in der Handhabung umständlichen Einrichtungen in Betracht kommen. Es wurden deshalb zunächst die an der hiesigen Universität vorhandenen Hochtemperaturöfen, wie z. B. die elektrischen Kryptol- und Silitöfen, zur Ausführung der Glühversuche benutzt: es konnten jedoch damit keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden, da die Phosphoritbrikette in diesen Öfen nicht genügend gleichmässig erhitzt werden konnten.

Es wurde deshalb der schon bei den Vorversuchen angewandte Gasofen auf zweckentsprechende Weise modifiziert, so dass die Glühtemperatur darin mit genügender Genauigkeit gemessen werden konnte und auch die Phosphoritbrikette annähernd gleichmässig erhitzt wurden.

Auf den beiden folgenden Seiten sind die Projektionen dieses, für die folgenden Versuche hauptsächlich angewandten (modifizierten) Gasofens wiedergegeben, wobei die Projektion AB den Längsdurchschnitt und die Projektion CD eine halbe vordere Ansicht und einen halben Querschnitt durch denselben darstellen. Dabei sind verzeichnet: 1) ein Leuchtgasluftgebläse, 2) Ofenwände aus Schamotte, 3) das zu erhitzende Phosphoritbrikett, 4) Pt-PtRh-Thermoelement des Pyrometers, 5) eine Quarzplatte und 6) ein Träger für das Brikett aus Pt, 7) Öffnung für das eintretende Gasgemisch, 8) Öffnung für das austretende Gasgemisch.

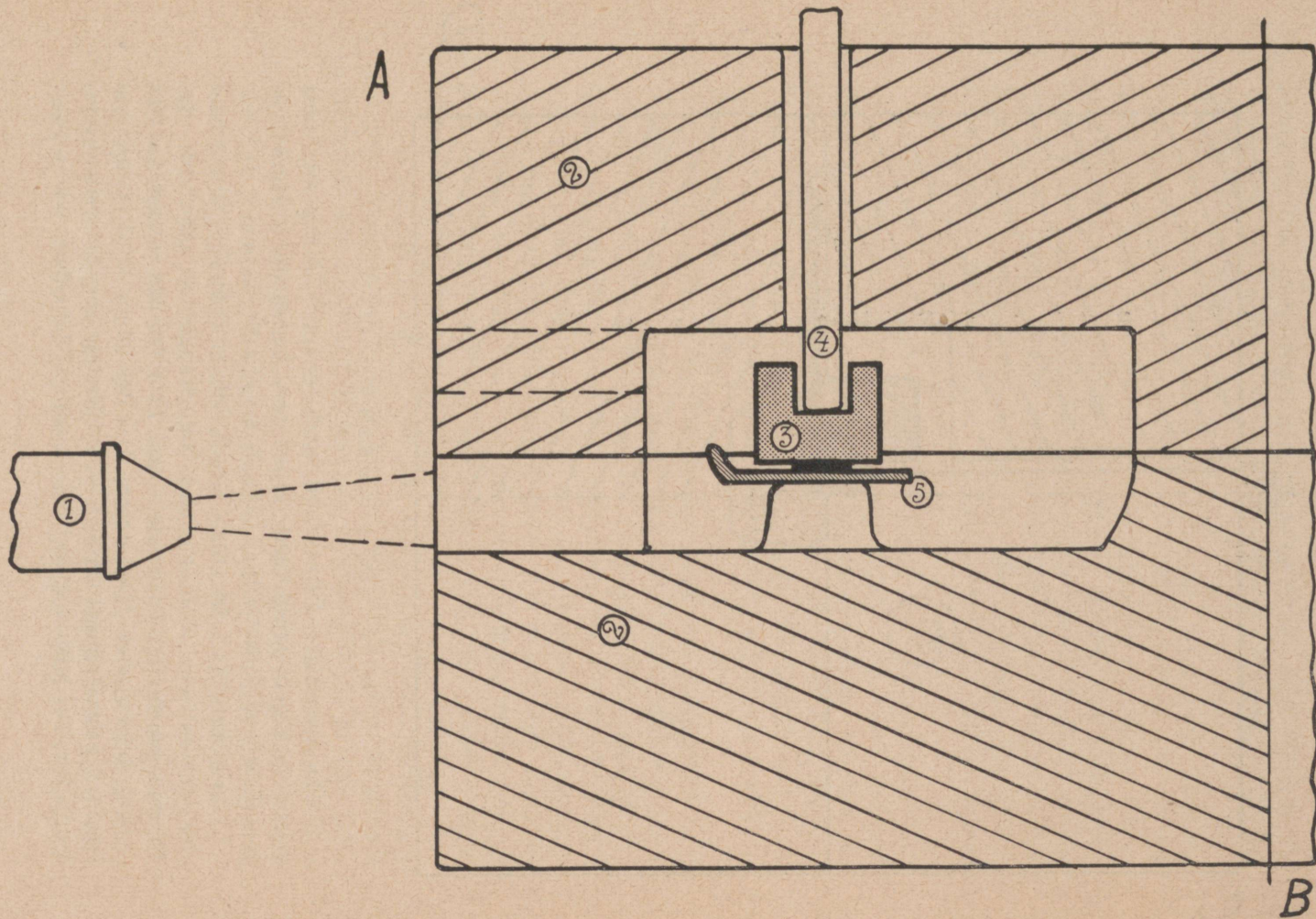


Fig. 3. Projektion AB.

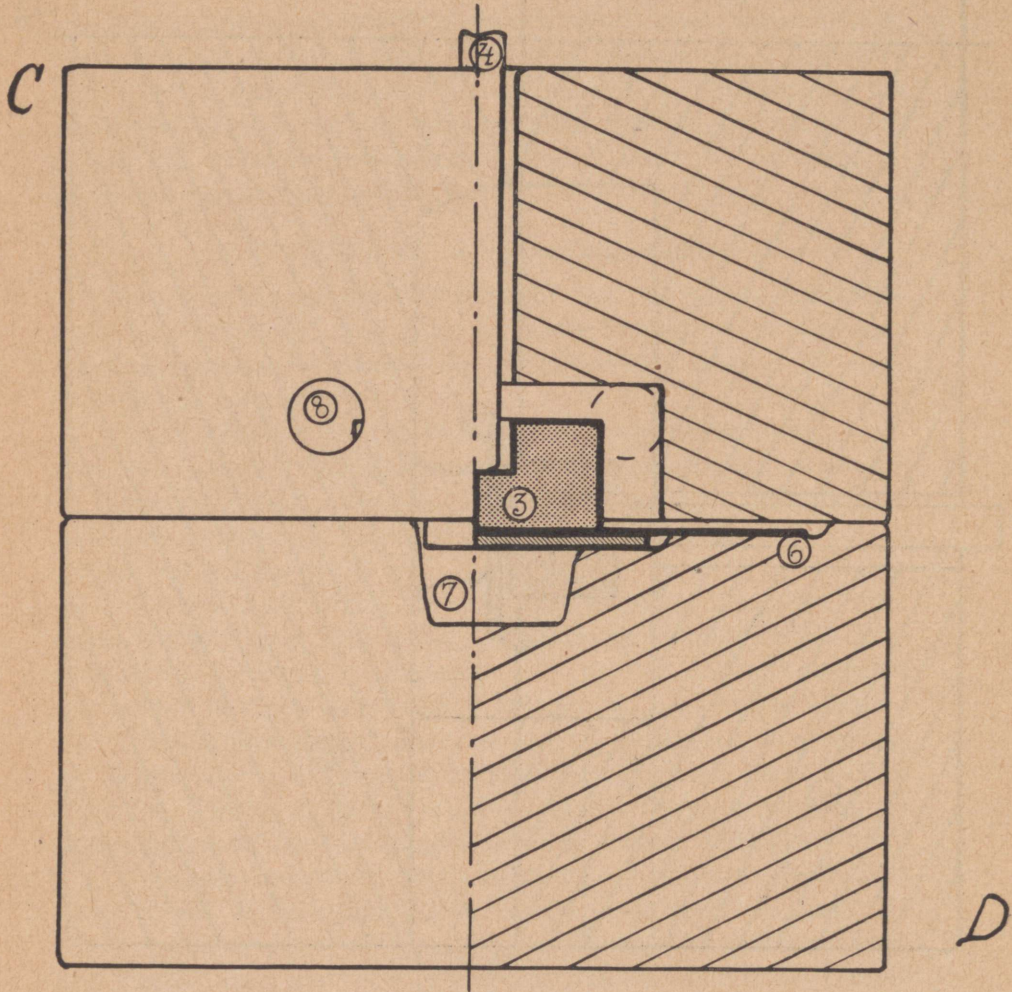


Fig. 4. Projektion CD.

Ein derartiger Ofen kann nach einiger Übung aus zwei Schamotteziegeln durch vorsichtiges Ausarbeiten der entsprechenden Kanäle und Ofenräume schnell hergestellt werden.

Der obere Teil des Ofens ist ein Schamotteziegel, in welchem eine quadratische Höhlung und drei Kanäle — einer für das Thermoelement des Pyrometers und zwei für das austretende Gas — eingehauen sind. Der untere Teil des Ofens wird ebenso aus einem Schamotteziegel hergestellt, in den ein ebenso breiter, quadratischer, zur Mitte hin sich aber verengender Ofenraum und der

Kanal für das eintretende Heizgas eingehauen sind. Durch die Verengung des unteren Ofenraumes bilden die Ofenwände Träger für die Quarzplatte.

Um einen Glühversuch auszuführen, wird eine passende Quarzplatte, deren vorderer Rand nach oben gebogen ist, auf die durch die Verengung des unteren Ofenraumes gebildeten Träger gestellt, darauf ein Pt-Träger und auf diesen das Phosphoritbrikett. Vorsichtig setzt man nun den oberen Ofenteil auf die für ihn bestimmte Stelle und stellt durch den entsprechenden Kanal das Thermoelement in das in der Mitte des Phosphoritbriketts befindliche Bohrloch. Natürlich wird der Ofen von aussen noch durch Asbestpappe isoliert.

Danach leitet man durch den Kanal 7) das brennende Heizgas (Leuchtgas-Luft) unter geringem Drucke ein. Der grössere Teil des in den Ofen gelangenden Heizgases passiert die verengte Stelle des Ofenraumes unter der Quarzplatte, wird dann von der hinteren Ofenwand reflektiert und gelangt, das Brikett von oben, von hinten und von den Seiten gleichmässig erhitzend, durch die Kanäle 8) nach aussen.

Der Querschnitt der Verengung unter der Quarzplatte wird so gewählt, dass nicht der ganze Gasstrom diesen passieren kann, sondern ein Teil desselben vor der Quarzplatte nach oben abbiegt und die Quarzplatte nebst der Vorderseite des Phosphoritbriketts anheizend nach aussen gelangt. Bei einer gegebenen Querschnittfläche des verengten Ofenraumes unter der Quarzplatte kann die Anheizung der Vorderseite des Phosphoritbriketts auch dadurch reguliert werden, dass das Gasgebläse dem Ofen näher gerückt oder weiter von ihm abgerückt wird.

Nach einiger Übung bei der Ausführung der Glühversuche in dem beschriebenen Ofen können die Temperaturunterschiede zwischen den einzelnen Teilen des Phosphoritbriketts (bei einer angelesenen Glühtemperatur) bis auf etwa 10° verringert werden.

Die Temperaturmessung bei der Ausführung der Glühversuche geschah mit einem Le Chatelier'schen Pyrometer, bestehend aus einem Pt-PtRh-Thermoelement und einem Millivoltmeter.

Weil das bei den Glühversuchen zur Messung der Temperatur benutzte Pyrometer schon jahrelang zu verschiedenen Arbeiten gebraucht worden war, so wurde es mehrfach mit zwei neulich bezogenen Le Chatelier'schen Pyrometern verglichen, wobei sich immer eine und dieselbe Korrektion ergab (-35°).

Weiterhin wird bei der Angabe der Glühtemperatur nur die korrigierte Glühtemperatur angegeben.

6) Analytische Untersuchungsmethoden.

Die Citrallöslichkeit, d. h. die durch 2%-ge Citronensäure auflösbare P_2O_5 -Menge in den Glühphosphaten, wurde wie folgt bestimmt: Die Phosphate wurden in einem Stahlmörser zerschlagen, bis alles das Sieb mit 225 Maschen/cm² passierte. Das so vorge-mahlene Produkt wurde dann durch ein Sieb mit 5000 Maschen/cm² gesiebt und der darauf zurückbleibende Teil abwechselnd in einem Achatmörser zerrieben und durch das genannte Sieb (5000 M/cm²) gesiebt, bis alles dieses passierte. Von dem so zerkleinerten Pro-dukte wurden dann ca 2,500 g in einem weithalsigen 250 cm³ Messkolben gewogen, mit 2%-ger Citronensäurelösung bis zur Marke aufgefüllt und in einem Rotierapparat bei 30—40 Umdre-hungen pro Minute eine halbe Stunde lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Gleich darauf wurde ein Teil (ca 75 cm³) der citro-nensauren Flüssigkeit abfiltriert und die darin aufgelöste P_2O_5 -Menge nach der von Neubauer vereinfachten Molybdänmethode von N. v. Lorenz bestimmt (Lunge-Berl, Chem.-techn. Unters., 7. Auflage, S. 1132).

In den folgenden Tabellen ist unter *a* und *b* die nur auf diese Weise bestimmte Citrallöslichkeit angegeben (wenn keine anderen Angaben hinzugefügt sind).

Sand (Quarz) wurde in den Phosphoriten in der Weise be-stimmt, dass der zerkleinerte Phosphorit mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade digeriert wurde, alles dabei sich nicht Auf-lösende und nicht Verbrennbare wurde als Sand angenommen. Die dabei entstehenden geringen Fehler (dadurch verursacht, dass etwas Quarz durch entstehende H_2F_2 angegriffen wird und, im Falle des estländischen Phosphorits, Pyrit nicht aufgelöst wird) sind bei dieser Untersuchung belanglos.

CaO wurde im Phosphorit bzw. den Glühphosphaten in folgen-der Weise bestimmt: die salzsaure Lösung des betreffenden Phos-phats, entsprechend 0,2 gr Substanz, wurde auf ca 5 cm³ eingeeengt und mit 20 cm³ einer Lösung von oxalsaurem Ammon (1 : 3) ver-setzt; hierauf neutralisierte man mit verdünntem Ammoniak und digerierte auf dem Wasserbade so lange, bis der Niederschlag rein weiss wurde und keine Klümpchen mehr zu bemerken waren.

(nach ca 10 Mln.). Darauf wurde filtriert und der Niederschlag mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen (Lunge-Berl, Chem.-techn. Unters., 7. Aufl., S. 1154). Der Niederschlag, zusammen mit dem Filter in ein Becherglas gebracht, wurde dann in 20 cm³ Schwefelsäure (1:4) und ca 300 cm³ heissem Wasser gelöst und mit 1/10 N KMnO₄-Lösung titriert.

Fe₂O₃. In den Phosphoriten wurde das Gesamteisen wie folgt bestimmt: die zerkleinerten und ausgeglühten Phosphoritproben wurden mit Soda aufgeschlossen (Chem. Zeit. 21, 264); nach der Auflösung des Schmelzkuchens in Salzsäure und dem Digerieren auf dem Wasserbade, bis alles in die Lösung gegangen, wurde das Fe⁺⁺⁺ durch Zink reduziert und mit 1/10 N KMnO₄-Lösung titriert.

Al₂O₃. Gesamt-P₂O₅ und Fluor wurden nach den üblichen, in Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungen, 7. Aufl. angegebenen Methoden bestimmt.

Die **Citratlöslichkeit** wurde nach der vom Verbande der Landw. Versuchst. angegebenen Methode bestimmt (Lunge-Berl, 7. Aufl.), indem 2,50 gr von der betreffenden Korngrösse mit 250 cm³ Petermann'scher Citratlösung 3 Stunden lang bei 30 bis 40 Umdrehungen in der Minute geschüttelt und danach die aufgelöste P₂O₅, wie unter Citrallöslichkeit beschrieben, bestimmt wurde.

P₂O₅ in Roggenkeimlingen von den Vegetationsversuchen wurde folgendermassen bestimmt: Es wurden zuerst die gereinigten Roggenkeimlinge nach der von Neiman angegebenen und von dem agrikulturnchemischen Laboratorium der Universität Tartu modifizierte Aufschliessungsmethode oxydiert, indem sie in einem Kjeldalkolben mit einer Mischung von konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure so lange bis zum Kochen erhitzt wurden, bis man eine klare Lösung erhielt (ca 4 Stunden). Darauf wurde der grössere Teil der überschüssigen Salpetersäure verjagt, die zurückbleibende Lösung auf 250 cm³ verdünnt und in einem aliquoten Teile davon die P₂O₅ nach der Molybdänmethode bestimmt.

7) Ermittlung der optimalen Aufschliessungsbedingungen.

Es war zu erwarten, dass die Citrallöslichkeit der Glühphosphate von vielen Faktoren beeinflusst werden würde, wie z. B.

- a) von der Glühtemperatur und -dauer,
- b) von der Korngrösse des Phosphorits,
- c) von der Menge des verwendeten Sandes.

Da der zu den verschiedenen Versuchen benutzte, aus den Gruben „Ülgase“ stammende, gemahlene (ca 60% davon passiert ein Sieb mit 5000 Maschen/cm²) Phosphorit, wie früher angegeben, 29,8% Sand enthielt, so war vorläufig anzunehmen, dass eine derartige Sandmenge zur restlosen Aufschliessung des Phosphorits wohl genügen müsste. Es wurden darum zuerst mit diesem Produkte Aufschliessungsversuche angestellt, um die Beziehung zwischen der Citrallöslichkeit und der Glühtemperatur und -dauer kennen zu lernen.

a) Bei der Ausführung der Versuche stellte es sich heraus, dass die Citrallöslichkeit des bei über 1380° geglühten Phosphorits ausser von der Glühdauer bei konstanter Temperatur, sehr stark von der Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung abhängig ist, und zwar war die Citrallöslichkeit desto grösser, je langsamer die Temperaturerhöhung vor sich ging.

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde deshalb die Temperatursteigerung um die letzten 100° vor Erreichung der konstanten Glühtemperatur während 15 Minuten durchgeführt.

Durch Regulierung des zuströmenden Heizgases konnte die Temperatur in den Grenzen von 10° konstant gehalten werden. Wenn fernerhin also z. B. eine konstante Glühtemperatur von 1380° angegeben wird, so ist darunter die korrigierte beobachtete Glühtemperatur, die in den Grenzen 1375°—1385° schwanken dürfte, zu verstehen.

In folgender Tabelle 3 sind die Citrallöslichkeiten des bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Dauer der Glüh-

Tabelle 3.

Ergebnisse bei versch. Glühtemperatur und -dauer.

Temperatur	Glühdauer bei konstanter Temperatur					
	15 Min.		30 Min.		60 Min.	
	a	b	a	b	a	b
1320°	6,00	23,6	7,84	30,7	9,78	38,7
1350°	—	—	9,87	38,8	—	—
1380°	12,08	47,4	13,62	53,4	16,64	65,3
1440°	14,20	55,9	15,76	63,2	19,64	79,7
			16,26		21,04	
			16,29			
1470°	16,82	65,8	18,23	71,0	21,83	85,7
			17,94			

temperatur geglühten (oben genannten) Phosphorits angegeben während Fig. 5 dieselben Ergebnisse in Linienzügen veranschaulicht.

Wie aus der Tabelle 3 und der Fig. 5 ersichtlich, 1) beginnt die intensive Aufschliessung des Phosphorits zwischen 1350° und 1380° , 2) steigt die pro Zeiteinheit aufgeschlossene P_2O_5 -Menge mit steigender Temperatur, 3) steigt die aufgeschlossene P_2O_5 -Menge mit Verlängerung der Glühdauer.

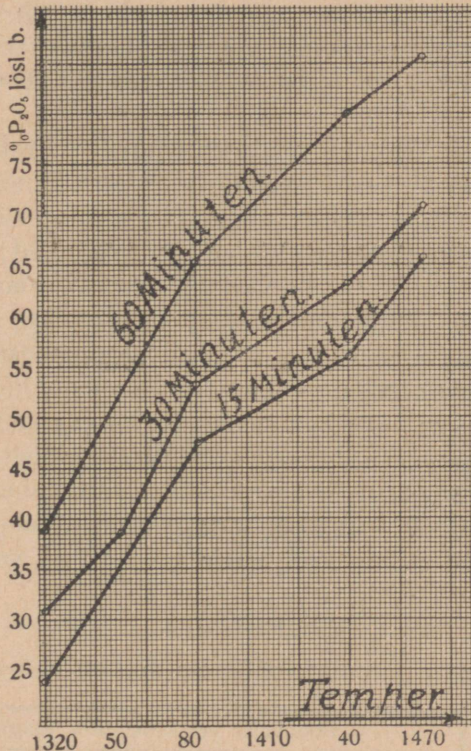


Fig. 5.

Es sei auch bemerkt, dass der geglühte Phosphorit im Mittel 25,50% P_2O_5 enthielt, gegenüber 24,04% P_2O_5 in ungeglühtem Phosphorit.

b) Um nun auch den Einfluss der Korngrösse des Phosphorits (mit dem darin befindlichen Sande) auf die Citrallöslichkeit des daraus erhaltenen Glühphosphats kennenzulernen, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, wobei als Ausgangsprodukt vermahlener Phosphorit diente, der beim Sieben zwischen den

Sieben mit 900 und mit 5000 Maschen/cm² zurückgeblieben war. Zur Abkürzung des Textes soll weiterhin die Vermahlungsfeinheit als Feinheitsfraktion oder Korngrösse mit vorgesetzten Zahlen bezeichnet werden, wobei diese Zahlen die Maschenzahl pro cm² der Siebe angeben, zwischen denen das betreffende Produkt beim Sieben zurückgeblieben war.

Die genannte Korngrösse des Produktes erhielt man, indem eine aus den Gruben „Ülgase“ bezogene, angereicherte (aber nicht gemahlene) Phosphoritprobe, aus der vorher noch der lose Sand ausgesiebt worden war, in einer Kugelmühle mehrfach abwechselnd gemahlen und durch die Siebe mit 900 und mit 5000 Maschen/cm² gesiebt wurde.

Laut den ausgeführten Analysen enthielt die Korngrösse 900—5000 des (angereicherten) Phosphorits: 18,83% Sand; 28,51% P₂O₅; 40,86% CaO; 1,44% Fe₂O₃; 0,74% Al₂O₃; 0,51% Feuchtigkeit, und die Korngrösse 5000 — ∞: 11,06% Sand; 30,40% P₂O₅; 43,19% CaO; 1,70% Fe₂O₃; 0,75% Al₂O₃; 0,77% Feuchtigkeit.

Die beiden Feinheitsfraktionen haben also, auf sandfreie Substanz bezogen, eine nahezu gleiche Zusammensetzung.

Vor der Ausführung der Glühversuche mit der Feinheitsfraktion 900—5000 wurde zu derselben soviel Sand von gleicher Korngrösse hinzugesetzt, dass sie insgesamt 30% Sand enthielt.

Die Citrallöslichkeiten der erhaltenen Glühphosphate sind in der folgenden Tabelle 4 und Fig. 6 dargestellt. Das geglühte Phosphat enthielt rund 26,69% P₂O₅, anstatt 25,0% P₂O₅ vor dem Glühen.

Tabelle 4.

Ergebnisse mit der Feinheitsfraktion 900—5000.

Glühtemperatur	Glühdauer bei konstanter Temperatur					
	15 Min.		30 Min.		60 Min.	
	a	b	a	b	a	b
1350°	—	—	9,81	36,5	—	—
1370°	—	—	15,98	59,6	18,84 19,78	71,7
1390°	12,95	48,2	17,15 17,88	65,2	22,61 25,16	88,8
1420°	—	—	16,69	62,2	—	—
1440°	15,16	56,3	16,43 16,71	61,5	18,45	68,6
1480°	—	—	19,85 19,11	72,6	—	—

Aus der Tabelle 4 und der Fig. 6, im Anschluss an Tabelle 3 und Fig. 5, geht hervor, dass die Geschwindigkeit der Aufschliessungsreaktion bei einer gegebenen Temperatur in sehr hohem Masse von der Korngrösse des zu glühenden Phosphoritgemisches abhängt. Vergleicht man nämlich den Verlauf der gebrochenen Linien für die Citrallöslichkeit in Fig. 6 mit den entsprechenden Linien von Fig. 5, so sieht man, dass diese Linien

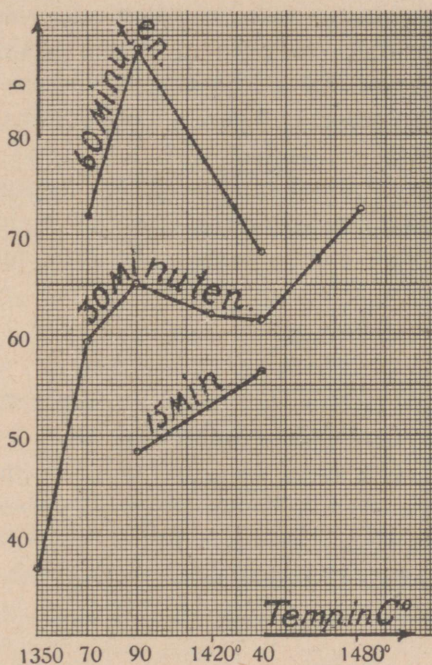


Fig. 6.

sehr charakteristische Unterschiede zeigen. Während die Citrallöslichkeit in Fig. 5 mit steigender Glüh Temperatur allmählich ansteigt, sieht man in Fig. 6 die Linien für die Löslichkeit bei einer Glühdauer von 30 bzw. 60 Minuten in der Nähe von 1390° steil ansteigen und nachher sinken.

Im allgemeinen ist aber die Citrallöslichkeit der in der Tabelle 4 behandelten Glühphosphate grösser als die Citrallöslichkeit der in der Tabelle 3 behandelten entsprechenden Glühphosphate. Der einzige Unterschied bei den jeweiligen Ausgangsprodukten war aber deren Feinheitsgrad: denn, wie vorher ange-

geben, passierten 60 % des für die in der Tabelle 3 behandelten Versuche verwandten Phosphorits das Sieb mit 5000 Maschen/cm², während die Feinheitsfraktion 900—5000 darauf zurückblieb.

Daraus ist zu schliessen, dass eine grössere Feinheit des Phosphorits seinen Aufschluss erschwert (besonders in der Nähe von 1390°).

c) Um nun einigermaßen auch den Einfluss der Sandmenge (im Ausgangsprodukt) auf die Citrallöslichkeit des Glühphosphats kennenzulernen und zugleich die oben gemachten Folgerungen zu prüfen, wurden mit den Feinheitsfraktionen 900—5000 und 5000 — ∞ des Phosphorits, deren Analysen oben angegeben wurden, parallele Versuche ausgeführt, wobei zu der Feinheitsfraktion 5000—∞ vorher noch 7,7% Sand, der durch das Sieb mit 5000 Maschen/cm² hindurchging, hinzugegeben wurde. Beide Feinheitsfraktionen hatten so eine fast gleiche Zusammensetzung (sie enthielten 18,8% Sand). Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5.

Ergebnisse der parallelen Aufschliessungsversuche der Feinheitsfraktionen.

5000 — ∞ u. 900—5000 (mit 18 % Gesamtsand).

	Glühdauer bei konst. Temp.	Glüh t e m p e r a t u r			
		1390°		1440°	
		a	b	a	b
Feinheitsfraktion 5000—∞	30 Min.	10,74 } 11,34 }	35,3	14,14 } 14,42 }	45,7
	60 „	13,11	41,9	17,60	56,3
Feinheitsfraktion 900—5000	30 „	17,58 } 17,72 }	56,5	16,98 } 16,09 } 16,44 }	52,8
	60 „	20,42 } 20,22 }	64,9	18,52 } 18,40 }	59,1

Vergleicht man die in obiger Tabelle angegebenen Citrallöslichkeiten der erhaltenen Glühphosphate mit den entsprechenden Löslichkeiten in den Tabellen 3 und 4, so sieht man, dass diese im allgemeinen bedeutend kleiner sind als jene, d. h. dass mit abnehmender Sandmenge im Ausgangsprodukt die Citrallöslich-

keit des Glühphosphats abgenommen hat. Vergleicht man in der Tabelle 5 die entsprechenden Citrallöslichkeiten für die Feinheitsfraktionen 5000 — ∞ und 900—5000, so sieht man die vorher gezogene Schlussfolgerung, dass das Feinmahlen des Phosphorits den Aufschluss desselben beeinträchtigt, bestätigt.

Die in diesem Abschnitt ausgeführten Versuche hatten einen mehr orientierenden Charakter, so dass ein näheres Studium besonders der Einwirkung der Sandmenge, der Korngrösse des Sandes und des Phosphorits auf die Citrallöslichkeit des Glühphosphats notwendig wurde.

8) Einfluss der Sandmenge.

Zwecks Feststellung des Einflusses der zum Phosphorit hinzugesetzten Sandmenge auf die Citrallöslichkeit der Glühphosphate wurden, unter sonst gleichen Vorbedingungen, Aufschliessungsversuche bei verschiedenen Sandzusätzen ausgeführt.

Zur Ausführung dieser Versuche wurden zunächst möglichst sandfreie Phosphoritproben hergestellt, indem aus den Gruben „Ülgase“ erhaltener angereicherter Phosphorit in einer Kugelmühle etwas vorgemahlen und dann durch ein Sieb mit 225 Maschen/cm² gesiebt wurde. Durch diese Behandlung wird der grössere Teil des Sandes, der durch vorläufiges Vermahlen von den Obolenschalen losgerissen worden ist, von dem auf dem Siebe verbleibenden Phosphoritteile geschieden. Der Phosphorit wurde dann in der Kugelmühle gemahlen und durch die Siebe mit 900 Maschen/cm² und 5000 Maschen/cm² gesiebt, so dass man wieder die Feinheitsfraktionen 900—5000 und 5000 — ∞ erhielt.

Laut den ausgeführten Analysen enthielten die Feinheitsfraktionen:

- 1) 900—5000 : 7,75% Sand; 32,68% P₂O₅; 46,73% CaO; 2,03% Fe₂O₃; 0,59% Al₂O₃; 1,04% Feuchtigkeit;
- 2) 5000 — ∞ : 5,56% Sand; 33,27% P₂O₅; 47,57% CaO; 2,06% Fe₂O₃; 0,64% Al₂O₃; 1,13% Feuchtigkeit.

Es wurden nun mit der Feinheitsfraktion 900—5000, zu der man in verschiedener Menge Sand (Quarz) von der Korngrösse 900—5000 hinzusetzte, Aufschliessungsversuche ausgeführt. Die Ergebnisse für 30 Minuten lange Glühdauer sind in Tabelle 6 und Fig. 7 zusammengefasst.

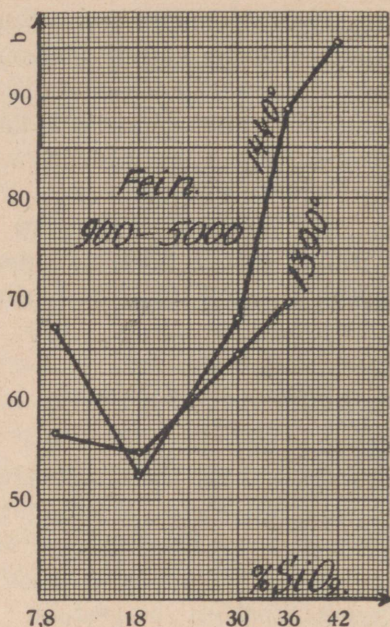


Fig. 7.

Tabelle 6.

Einfluss der zugesetzten Sandmenge bei der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 900—5000.

Gesamtsand in %	Glühtemperatur (konstant)			
	1390°		1440°	
	a	b	a	b
7,8	20,30	56,6	23,84	67,4
	19,72		24,07	
18,0	16,67	54,8	16,09	52,2
	17,72		16,98	
	17,58			
30,0	17,41	64,7	18,45	68,5
36	17,20	69,8	21,60	88,8
			22,23	
42	—	—	21,30	95,6

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, genügt schon ca 8% Sand, um den grösseren Teil des Phosphorits aufzuschliessen.

Betrachtet man die, auf Gesamt-P₂O₅ bezogenen, aufgeschlossenen P₂O₅-Prozentsätze, so sieht man sie zunächst mit

zunehmender Sandmenge fallen, bei ca 18% Sand ein Minimum erreichen, dann wieder steil ansteigen. Wie man aus der Fig. 7 ersieht, ist das Ansteigen der aufgeschlossenen P_2O_5 -Menge auf beiden Seiten von 18% Sand besonders steil bei 1440°.

Es ist dabei bemerkenswert, dass die mit 18% Gesamtsand geglühten Phosphoritbrikette am stärksten zusammengesintert waren. Der Phosphorit mit 18% Sand sintert bei 1440° sehr stark und schmilzt bei etwas über 1440°, während der Phosphorit mit 8% bzw. 30% Sand nach dem Glühen bei 1440° eine sehr poröse, an der Bruchfläche mehr erdige Masse vorstellt.

Es wird daraus wahrscheinlich, dass das Fallen der aufgeschlossenen P_2O_5 -Prozentsätze in der Nähe von 18% Sand seinen Grund in der dabei auftretenden Sinterung hat.

Die Brikette des feingemahlten Phosphorits sind schon vor dem Glühen verhältnismässig kompakt, so dass in ihnen durch stärkere Zusammensinterung kaum grössere Veränderungen stattfinden können. Es ist deshalb zu erwarten, dass ein derartiges Fallen der aufgeschlossenen P_2O_5 -Menge bei 18% Sand bei der Aufschliessung des feingemahlten Phosphorits nicht stattfindet.

Dass dem tatsächlich so ist, sieht man aus der Tabelle 7 und der Fig. 8, wo die Ergebnisse der Versuche, die mit der Feinheitsfraktion 5000 — ∞ ausgeführt wurden, für 30 Minuten lange Glühdauer zusammengefasst sind. Der zu der Feinheitsfraktion 5000 — ∞ hinzugesetzte Sand wurde vorher in einem Achatmörser zerkleinert, bis er ebenfalls das Sieb mit 5000 Maschen/cm² passierte.

Wie aus der Fig. 8 ersichtlich, steigt die aufgeschlossene P_2O_5 -Menge bei den betreffenden Glühtemperaturen, mit 8% Sand angefangen, zuerst ganz allmählich, von 30% Sand an aber sehr steil mit steigendem Sandgehalt an.

Aus den Tabellen 6 und 7 und den entsprechenden Figuren 7 und 8 geht die wichtige Tatsache hervor, dass, ausgenommen den Fall des grobkörnigen Phosphorits mit weniger als 18% Sand, der Aufschluss desto vollständiger ist, je grösser der Sandzusatz ist, so dass die aufgeschlossene P_2O_5 -Menge beider Feinheitsfraktionen nach 30 Minuten langer Glühdauer bei 1440° mit 36% Sand schon ca 90% erreicht.

Tabelle 7.

Einfluss der hinzugesetzten Sandmenge auf die Aufschliessung
der Feinheitsfraktion 5000 — ∞ .

Gesamtsand in %/0	Glühtemperatur (konstant)			
	1390°		1440°	
	a	b	a	b
8	—	—	13,09	36,8
13	12,76	38,0	14,18	42,3
18	13,59	43,0	14,92	47,2
24	14,30	48,8	14,85 } 14,95 }	50,9
30	16,17	60,1	17,17	63,7
36	17,70 } 18,36 }	73,2	21,72 } 21,44 }	87,8
39	—	—	21,77	92,3
42	—	—	21,50	96,6

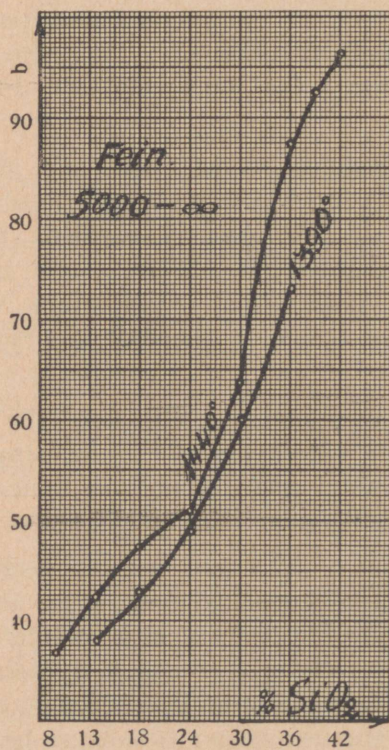


Fig. 8.

9) Einfluss der Korngrösse des Sandes.

Um den Einfluss der Korngrösse des Sandes auf die Citralöslichkeit des Glühphosphats festzustellen, wurden mit derselben Feinheitsfraktion 5000 — ∞ , mit der die in der Tabelle 7 wiedergegebenen Resultate erhalten wurden, Aufschliessungsversuche unternommen, wobei aber der hinzugesetzte Sand die Korngrösse 900—5000 hatte.

Die Citralöslichkeiten der erhaltenen Glühphosphate bei 30 Minuten Glühdauer sind in der nachfolgenden Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 5000 — ∞ mit hinzugesetztem Sande von der Korngrösse 900—5000.

Gesamtsand in %/o	Glüh t e m p e r a t u r (k o n s t a n t)			
	1390 ^o		1440 ^o	
	e	b	a	b
30	12,96	48,1	12,71	47,2
36	13,31	54,0	14,53	58,9
42	13,09	58,7	14,76 } 14,81 }	66,0
48	—	—	17,04	85,2

Aus einem Vergleiche der in der Tabelle 8 zusammengefassten Versuchsergebnisse mit den entsprechenden Ergebnissen aus der Tabelle 7 geht hervor, dass bei gleichen Sandmengen die Citralöslichkeit des Glühphosphats mit der Feinheit des Sandes steigt, so dass z. B. bei 30 %/o Sand von der Korngrösse 5000 — ∞ der aufgeschlossene P_2O_5 -Prozentsatz (von der Gesamt- P_2O_5 -Menge) fast ebenso gross ist, wie bei der Verwendung von 42 %/o Sand von der Korngrösse 900—5000 (5,56 %/o von diesen 42 %/o Sand haben allerdings noch die Korngrösse 5000 — ∞ , da die Feinheitsfraktion 5000 — ∞ von vornherein soviel Sand enthielt).

Es wurden vorher Aufschliessungsversuche mit Phosphorit von der Korngrösse 900—5000 ausgeführt, indem zu diesem in verschiedener Menge Sand von derselben Korngrösse hinzugesetzt wurde (Tabelle 6). Dabei erwies es sich, dass die durch gleichgrosse Sandmengen aufgeschlossene P_2O_5 -Menge im allge-

meinen grösser war, als in dem Falle, wo der Phosphorit und der hinzugesetzte Sand die Korngrösse 5000 — ∞ hatten. Es war deshalb zu erwarten, dass diese Unterschiede sich noch vergrössern würden, wenn man bei der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 900—5000, anstatt Sand von der Korngrösse 900—5000, solchen von der Korngrösse 5000 — ∞ hinzusetzte.

Derartige Versuche wurden ausgeführt, und die Citrallösungen der erhaltenen Glühphosphate bei 30 Minuten Glühdauer sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9.

Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 900—5000 mit hinzugesetztem Sande von der Korngrösse 5000 — ∞ .

Gesamtsand in % %	Glühtemperatur (konstant)			
	1390°		1440°	
	a	b	a	b
13	21,42 } 21,70 }	64,3	23,66	70,7
18	20,62	65,3	19,48	61,7
24	22,13	75,6	20,97 } 22,74 }	74,7
30	23,06	85,6	23,12	85,9

Aus einem Vergleiche dieser Ergebnisse mit den entsprechenden Ergebnissen der Tabelle 6 ersieht man, dass die grössere Feinheit des Sandes auch den Aufschluss des Phosphorits von der Korngrösse 900—5000 bedeutend begünstigt hat, wie dies ja auch zu erwarten war.

Aus dem Vergleiche der in Tabelle 9 zusammengefassten Ergebnisse mit denen in Tabelle 7 geht auch der ausschlaggebende Einfluss der Korngrösse des verwendeten Phosphorits auf seine Aufschliessung hervor.

10) Einfluss der Korngrösse des Phosphorits.

Es wurde oben durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, dass unter sonst gleichen Bedingungen die Aufschliessung der Feinheitsfraktion 900—5000 viel günstigere Ergebnisse liefert, als diejenige der Feinheitsfraktion 5000 — ∞ , d. h. dass die zu

weitgehende Verkleinerung der Korngrösse des Phosphorits seine Aufschliessbarkeit verschlechtert.

Es wurde daraus gefolgert, dass der estländische Phosphorit eine optimale Korngrösse haben müsse, bei der, unter sonst gleichen Aufschliessungsbedingungen, die günstigsten Ergebnisse zu erhalten wären.

Es erschien anfangs wahrscheinlich, dass diese optimale Korngrösse sich in den bei den obigen Glühversuchen verwendeten Feinheitsfraktionen 900—5000 und 5000 — ∞ findet.

Zur Klärung der Frage wurden behufs Ausführung weiterer Aufschliessungsversuche die Feinheitsfraktionen 2500—5000 und 5000—10.000 hergestellt, indem die Feinheitsfraktion 900—5000 und 5000 — ∞ entsprechend durchgeseibt wurden.

Die Feinheitsfraktion 2500—5000 enthielt 7,77 % Sand; 32,71 % P_2O_5 ; 46,63 % CaO; 1,83 % Fe_2O_3 ; 0,61 % Al_2O_3 ; 1,15 % Feuchtigkeit, und

die Feinheitsfraktion 5000—10000: 6,67 % Sand; 33,06 % P_2O_5 ; 46,73 % CaO; 1,88 Fe_2O_3 ; 0,79 % Al_2O_3 ; 1,19 % Feuchtigkeit; beide Feinheitsfraktionen hatten somit eine sehr ähnliche Zusammensetzung.

Es wurde dann der Sandgehalt beider Feinheitsfraktionen durch Sand von der Korngrösse 900—5000 auf 30 % gebracht und mit diesen Feinheitsfraktionen parallele Aufschliessungsversuche bei 30 Minuten langer Glühdauer ausgeführt. Die Citrallöslichkeiten der erhaltenen Glühphosphate sind in der Tabelle 10 verzeichnet.

Tabelle 10.

Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktionen 2500—5000 und 5000—10.000 mit 30 % Sand.

	Glühtemperatur (konstant)			
	1390°		1440°	
	a	b	a	b
Feinheitsfraktion 2500—5000	18,10	67,3	17,57 } 18,15 }	66,3
Feinheitsfrakt. 5000—10000	15,24	56,7	14,63 } 14,91 }	54,8

Aus der Tabelle ersieht man, dass die Feinheitsfraktion 2500—5000 um ca 10 % mehr aufgeschlossen worden ist, als die Feinheitsfraktion 5000—10.000.

Dabei sind aber die für die Feinheitsfraktion 2500—5000 erhaltenen Ergebnisse nahezu gleichwertig den entsprechenden Ergebnissen der Feinheitsfraktion 900—5000 in der Tabelle 6.

Es folgt daraus, dass die optimale Korngrösse des Phosphorits wahrscheinlich grösser ist als diejenige, die das Sieb mit 900 Maschen/cm² passiert hat. Um nun die optimale Korngrösse des Phosphorits festzustellen, mussten neue Versuche mit entsprechend grösseren Korngrössen vorgenommen werden.

Die Ausführung von Glühversuchen mit derartigen Korngrössen war zunächst mit grösseren Schwierigkeiten verbunden, da die Phosphoritbrikette bei grösseren Korngrössen des Phosphorits beim Glühen zerfielen. Diese Schwierigkeiten wurden zuletzt dadurch beseitigt, dass das betreffende Phosphorit-Sandgemisch, anstatt mit Wasser, mit einer Zuckerlösung angefeuchtet zu Briketten geformt wurde. Derartig gefertigte Brikette wurden erst mit reduzierender Flamme auf ca 1000^o erhitzt und danach der Glühversuch, wie früher, mit oxydierender Flamme fortgesetzt.

Durch die Verkohlung des Zuckers werden die Phosphorit- und Sandkörner mit Kohle zusammengekittet. Bei ca 1000^o haften sie schon genügend stark aneinander, so dass das Brikett auch nach der Verbrennung der Kohle nicht zerfällt.

Die nun folgenden Aufschliessungsversuche wurden mit der Feinheitsfraktion 100—225 des Phosphorits ausgeführt. Von vornherein enthielt die Feinheitsfraktion 100—225 an Sand 9,43%. Der hinzugesetzte Sand hatte die Korngrösse 900—5000. Die Citrallöslichkeiten der erhaltenen Glühphosphate bei 30 Minuten langer Glühdauer sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11.

Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 100—225 mit Sand von der Korngrösse 900—5000.

Gesamtsand in % %	Glüh temperatur (konstant)			
	1390 ^o		1440 ^o	
	a	b	a	b
30	23,89	88,8	20,68 } 20,53 }	76,6
33	—	—	22,26	86,2
36	21,61	87,6	21,95 } 22,86 }	90,8

Die in dieser Tabelle angegebenen Citrallöslichkeiten sind im allgemeinen grösser als die entsprechenden Löslichkeiten in der Tabelle 6. Besonders gross ist aber dieser Unterschied bei den bei 1390° ausgeführten Versuchen.

Es wurde deshalb zur Ausführung weiterer Aufschliessungsversuche ein noch grobkörnigerer Phosphorit verwendet. Dieser wurde aus einer angereicherten Phosphoritprobe erhalten, indem daraus alles auf dem Siebe mit 4 Maschen/cm² Zurückbleibende entfernt wurde. Da die angereicherte Phosphoritprobe laut Siebanalyse 72% von der Korngrösse 25—225, 20% von der Korngrösse 4—25 und 8% von der Korngrösse gröber als 4 enthielt, so betrug der durch Aussieben entfernte Teil des Phosphorits nur 8% und blieb danach eine Feinheitsfraktion 4—225 zurück.

Laut den ausgeführten Analysen enthielt eine mittlere Probe der Feinheitsfraktion 4—225: 13,50% Sand; 30,15% P₂O₅; 43,16% CaO; 1,65% Fe₂O₃; 0,57% Al₃O₂; 2,73% F; 1,00% Feuchtigkeit.

Mit dieser Feinheitsfraktion, zu der man in verschiedener Menge Sand von der Korngrösse 900—5000 (nicht zerkleinerter Sand des Obolensandsteins) hinzufügte, wurden Aufschliessungsversuche ausgeführt.

Die bei 30 Minuten langer Glühdauer erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12.

Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 4—225 mit Sand von der Korngrösse 900—5000.

Gesamtsand in %%	Glüh t e m p e r a t u r (konstant)			
	1390°		1440°	
	a	b	a	b
30	21,97	81,5	20,64	76,7
33	—	—	21,11	81,7
36	21,50	87,2	22,66	91,8
37	—	—	23,27	96,9

Aus dieser Tabelle in Verbindung mit den früheren folgt der wichtige Schluss, dass der angereicherte Phosphorit schon ohne vorherige Vermahlung eine für den Aufschluss nahezu optimale Korngrösse aufweist.

11) Abhängigkeit der Citrallöslichkeit von der Glühdauer.

Bei den in der Tabelle 3 behandelten Aufschliessungsversuchen mit ca 30 % Sand ist die Citrallöslichkeit des Glühphosphats mit der Verlängerung der Glühdauer regelmässig gestiegen.

Dass bei längerer Zeitdauer eine derartige Steigerung der Citrallöslichkeit bei der Aufschliessung des feingemahlten Phosphorits auch im Falle anderer Sandzusätze stattfindet, geht aus der nachfolgenden Tabelle 13, in Verbindung mit der Tabelle 7, hervor.

Die in der Tabelle 13 behandelten Versuche sind nämlich mit der Feinheitsfraktion 5000 — ∞ , zu der man Sand von derselben Korngrösse hinzugesetzt hatte, bei 15 Minuten langer Glühdauer, parallel mit den in der Tabelle 7 behandelten Versuchen, ausgeführt worden.

Tabelle 13.

Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 5000 — ∞ bei 15 Minuten langer Glühdauer.

Gesamtsand in % %	Glüh temperatur	
	1440°	
	a	b
15	13,07	39,0
18	13,88	43,8
30	15,54	57,7
36	18,18	73,4
39	18,46	78,6

Vergleicht man die in den Tabellen 13 (15 Min. lang ge-
glüht) und 7 (30 Min. ge-
glüht) angegebenen Citrallöslichkeiten der entsprechenden Glühphosphate, so sieht man, dass jene beinahe regelmässig kleiner sind als diese.

Es wurden parallel mit den in der Tabelle 9 behandelten Versuchen mit der Feinheitsfraktion 900—5000 des Phosphorits Aufschliessungsversuche auch bei 15 Minuten langer Glühdauer ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Eine Vergleichung der Citrallöslichkeiten der entsprechenden Glühphosphate in Tabelle 9 und 14 (unter a und b) lehrt, dass die Verlängerung der Glühdauer bei der Auf-

schliessung der Feinheitsfraktion 900—5000 ebenso in allen Fällen eine bedeutende Vergrösserung der Citrallöslichkeit zur Folge hatte.

Tabelle 14.

Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 900—5000 mit Sand von derselben Korngrösse bei 15 Minuten langer Glühdauer.

Gesamtsand in % %	Glühtemperatur			
	1390 ^o		1440 ^o	
	a	b	a	b
13	16,41	48,9	19,73	58,9
18	15,66	49,5	17,84	56,4
24	16,87	57,6	19,84	67,8
30	17,51	64,9	20,74	77,1

Man kann aus alledem schliessen, dass die Citrallöslichkeit der Glühphosphate in allen Fällen durch die Verlängerung der Glühdauer gesteigert wird.

12) Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur.

Obwohl in der Technik die Ausführung der Verglühungen bei höheren Temperaturen möglich ist (wie z. B. beim Zementbrennen), ist das Einhalten konstanter Temperaturen beim Glühen doch schwierig.

Es war deshalb von Interesse zu untersuchen, in welchem Masse bei allmählich ansteigender Temperatur die geglühten Phosphorit-Sandgemische citrallöslich werden.

Natürlich musste dabei die Beziehung zwischen der Citrallöslichkeit des Glühphosphats einerseits und der Glühdauer, der Sandmenge, der Korngrösse des Sandes und des Phosphorits andererseits sich sehr ähnlich¹⁾ erweisen, wie beim Glühen bei einer konstanten Aufschliessungstemperatur.

In der Tabelle 15 sind einige mit derselben Feinheitsfraktion 5000—∞, wie sie zu den in der Tabelle 7 verzeichneten Versuchen verwendet wurde, erhaltene Ergebnisse zusammengefasst. Der hinzugesetzte Sand war von der Korngrösse 5000—∞. Die Glühtemperatur wurde dabei möglichst gleichmässig von 1380^o bis 1440^o bzw. bis 1460^o, in je 5 Minuten um 10^o, gesteigert.

Tabelle 15.

Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur mit der Feinheitsfraktion 5000 — ∞ .

Gesamtsand in % %	Glühtemperatur			
	1380 ^o —1440 ^o		1380 ^o —1460 ^o	
	a	b	a	b
36	18,08 } 17,37 }	72,9	21,02	86,4
39	19,87 } 20,52 }	87,2	21,00 } 21,86 }	92,3
42	—	—	20,91	94,8

Aus den Tabellen 15 und 7 ersieht man, dass die Citrallöslichkeit der betreffenden Glühphosphate, die man durch allmähliches Steigern der Glühtemperatur von 1380^o bis 1460^o, und bei 30 Minuten langer Glühdauer bei 1440^o erhielt, nahezu gleich ist.

Etwas anders wird das Bild, wenn man die Versuche mit einer größeren Korngrösse des Phosphorits ausführt.

In der nachfolgenden Tabelle 16 sind die entsprechenden Versuchsergebnisse für die Feinheitsfraktion 4—225 angegeben. Der zu dieser Feinheitsfraktion hinzugesetzte Sand hatte die Korngrösse 900—5000.

Die Glühtemperatur wurde ebenso gleichmässig von 1380^o bis 1440^o bzw. bis 1460^o, in je 5 Minuten um 10^o, gesteigert.

Tabelle 16.

Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur mit der Feinheitsfraktion 4—225.

Korngrösse des hinzugesetzten Sandes 900—5000.

Gesamtsand in % %	Glühtemperatur			
	1380 ^o —1440 ^o		1380 ^o —1460 ^o	
	a	b	a	b
13,5	22,67	68,1	25,23	75,8
22	25,20	84,0	23,47	78,2
30	22,25	86,3	23,59	87,6
33	22,55	87,3	24,51 } 24,34 }	94,6
36	22,58	91,4	23,65 } 24,06 }	96,7
37	22,14 } 23,01 }	92,7	24,07 } 23,93 }	98,2

Ein Vergleich der in der Tabelle 12 angegebenen Citralöslichkeiten des bei 30 Minuten langer Glühdauer bei 1440° aufgeschlossenen Phosphorits mit den entsprechenden Löslichkeiten der bei allmählicher Steigerung der Glühtemperatur von 1380° bis 1460° aufgeschlossenen Phosphate in der Tabelle 16 zeigt, dass diese bedeutend grösser sind als jene.

Da in den betreffenden Versuchen der Unterschied in der Glühdauer bei höherer Temperatur als 1380°, wo die intensive Aufschliessung des Phosphorits beginnt, nur gering ist, so muss daraus geschlossen werden, dass die langsame Steigerung der Temperatur die Aufschliessung des grobkörnigen Phosphorits begünstigt. Zu demselben Schlusse gelangte ich schon bei der Ausführung der Aufschliessungsversuche mit der Feinheitsfraktion 900—5000 bei konstanten Glühtemperaturen, da sich hierbei grosse Unterschiede in den Citrallöslichkeiten der, unter sonst gleichen Bedingungen, aufgeschlossenen Phosphate ergaben, je nachdem man die Temperatur vor der Erreichung der konstanten Glühtemperatur mit genügender Vorsicht steigerte oder nicht.

Die betreffenden Unterschiede waren aber merklich kleiner, wenn zum Zweck der Aufschliessung feinkörniger Sand zum Phosphorit hinzugesetzt war, und ganz gering, wenn feinkörniger (5000—∞) Phosphorit aufgeschlossen wurde.

Es wurden mit derselben Feinheitsfraktion 4—225, zu der man aber Sand von der Korngrösse 5000—∞ hinzusetzte, auf dieselbe Weise, wie oben angegeben, weitere Aufschliessungsversuche ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17.

Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 4—225 mit Sand von der Korngrösse 5000—∞ bei allmählich gesteigerter Temperatur.

Gesamtsand in % %	Glühtemperatur			
	1380°—1440°		1380°—1460°	
	a	b	a	b
28	25,19	90,8	25,93	93,3
31	25,04	94,6	24,86 } 25,13 }	94,4
34	24,14	95,5	24,69	97,6

Vergleicht man die in den Tabellen 16 und 17 verzeichneten Citrallöslichkeiten der mit nahezu gleichen Sandmengen aufgeschlossenen Phosphorite, so erkennt man wieder die günstige Wirkung der Feinheit des Sandes.

Es sind weiter mit der Feinheitsfraktion 4—225, zu der man Sand von der Korngrösse 900—5000 hinzusetzte, einige Aufschliessungsversuche derartig ausgeführt worden, dass die Temperatur von 1380° an bis zur Endtemperatur gleichmässig in je 5 Min. um 20° gesteigert wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18.

Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 4—225 bei allmählicher Temperatursteigerung in je 5 Minuten um 20°.

Gesamtsand in % %	Glühtemperatur			
	1380°—1440°		1380°—1460°	
	a	b	a	b
30	15,50	57,6	21,10	78,3
36	15,75	63,8	19,39 } 19,09 }	78,2

Die Citrallöslichkeit der erhaltenen Glühprodukte ist hier bedeutend kleiner als die Löslichkeit der entsprechenden Glühprodukte in der Tabelle 16, wo die Temperatur nur um 10° in je 5 Minuten gesteigert wurde, was auch zu erwarten war.

13) Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3 .

Wie schon früher bemerkt, zeigt der estländische Phosphorit, unabhängig von seiner Fundstelle, eine verhältnismässig konstante Zusammensetzung.

So habe ich in allen aus den Phosphoritgruben „Ülgase“ bezogenen Phosphoritproben das Gewichtsverhältnis $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ in den Grenzen des Analysefehlers konstant gefunden, nämlich 1,42 bis 1,43.

In den von Dr. M. v. Wrangell⁵⁾ ausgeführten Analysen beträgt dieses Verhältnis 1,44 bis 1,45 (Iru) und in den von A. Öpik⁷⁾ angegebenen Analysen 1,41 bis 1,42 (Ülgase). Diese geringen Unterschiede dürften aber wohl durch die Verschiedenheit der

angewandten analytischen Methoden verursacht worden sein, so dass das Verhältnis $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ im estländischen Phosphorit als praktisch konstant angesehen werden darf.

Abgesehen von den Eisenverbindungen, weisen dann auch andere Bestandteile des estländischen Phosphorits, wie Al_2O_3 und MgO , keine bedeutenderen Gehaltsschwankungen auf. Zudem sind diese Verbindungen nur in geringer Menge, gewöhnlich unterhalb 1 %, im Phosphorit vorhanden.

Die einzigen Bestandteile, deren Mengen je nach der Fundstelle des Phosphorits grössere Schwankungen aufweisen können, sind die Eisenverbindungen.

Es hat nämlich die Gesamteisenmenge in den mir bekannten Phosphoritanalysen zwischen etwa 1 und 8 % Fe_2O_3 variiert.

Es war deshalb der Zweck der nächstfolgenden Versuche, festzustellen, wie die Aufschliessung des estländischen Phosphorits durch diese verschiedenen in Betracht kommenden Eisenmengen beeinflusst wird.

Zu diesem Zwecke wurden mit der Feinheitfraktion 5000 — ∞ (mit der auch die in den Tabellen 7, 8, 13 und 15 verzeichneten Versuche gemacht wurden und die von vornherein 2,06 % Fe_2O_3 enthielt), zu der man Sand von derselben Korngrösse hinzugesetzt hatte, Aufschliessungsversuche ausgeführt, wobei man bei den einzelnen Versuchen verschiedene Mengen Fe_2O_3 (gefällt) hinzusetzte.

Diese Versuche wurden ausgeführt, indem die Temperatur allmählich von 1380° bis 1460° in je 5 Minuten um 10° gesteigert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19.

Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3 bei der Aufschliessung der Feinheitfraktion 5000— ∞ bei allmählich gesteigerter Temperatur.

Gesamt- Fe_2O_3 in % %	Gesamtsand in % %					
	30		36		42	
	a	b	a	b	a	b
2,17	17,55	65,2	21,02	86,4	20,91	94,8
4,0	18,54	73,1	20,39	87,9	20,31	96,7
6,0	18,52	74,4	20,36	93,9	19,93	96,8
8,0	19,56	80,5	20,40	97,1	19,39	96,2

Die in der ersten Kolumne dieser Tabelle angegebenen Fe_2O_3 -Prozentsätze beziehen sich auf den sandfreien Phosphorit. Aus der Tabelle 19 geht die unerwartete Tatsache hervor, dass der Zusatz von Eisenoxyd die Aufschliessung des Phosphorits nicht verschlechtert. Im Gegenteil, die Citrallöslichkeit der Glühphosphate ist bei der Aufschliessung mit 30 bzw. 36% Sand durch den Zusatz von Fe_2O_3 sogar gestiegen, d. h. das hinzugesetzte Fe_2O_3 hat auf die Aufschliessung günstigend gewirkt.

14) Citral- und Citratlöslichkeit des erhaltenen Produktes als Funktion seiner Korngrösse.

Zur Bestimmung der Citrallöslichkeit wurde bisher ein Feinmehl angewandt, das das Sieb mit 5000 Maschen/cm² passieren konnte, also die Korngrösse 5000—∞ hatte. Es war deshalb das Ziel der folgenden Versuche, festzustellen, in welchem Masse die Citrallöslichkeit des aufgeschlossenen Phosphorits von dessen Korngrösse abhängt — als dessen Funktion erscheint.

Zu diesem Zweck wurde eine etwas grössere Portion der Feinheitsfraktion 4—225 des Phosphorits mit Sand von der Korngrösse 900—5000 aufgeschlossen bei allmählicher Steigerung der Temperatur von 1380° an, um je 10° in 5 Minuten, bis 1460°.

Der so aufgeschlossene Phosphorit wurde in einem Stahlmörser zerkleinert und durch Sieben in die Korngrössen 225—900, 900—2500, 2500—10.000, 10.000—∞ geteilt. In diesen verschiedenen Korngrössen wurde dann die Citrallöslichkeit nach üblicher Weise bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammenfasst. In jeder dieser Korngrössen wurde auch der Gesamt- P_2O_5 Prozentsatz bestimmt, da letzterer sich von Korngrösse zu Korngrösse änderte.

Tabelle 20.

Citrallöslichkeit als Funktion der Korngrösse.

Korngrösse	Gesamt- P_2O_5 in %	Citrallöslichkeit	
		a	b
225— 900	26,52	19,58	73,8
900— 2.500	22,51	20,54	91,3
2.500—10.000	21,39	21,24	99,3
10.000— ∞	25,60	25,60	100,0

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass auch die Citrallöslichkeit des grobkörnigen aufgeschlossenen Phosphorits verhältnismässig gross ist. Sie steigt aber noch mit wachsender Feinheit des Kornes an, so dass schon alles das Sieb mit 10.000 Maschen Passierende restlos citrallöslich ist.

Einige Anhaltspunkte für die Ausnutzbarkeit der Phosphorsäure aus einem Düngemittel gibt dessen Citratlöslichkeit. Es wurde in einigen Fällen schon früher festgestellt, dass die Citratlöslichkeit eines aufgeschlossenen Phosphorits ca 40% von dessen Citrallöslichkeit ausmacht. Um auch den Einfluss der Korngrösse des aufgeschlossenen Phosphorits auf dessen Citratlöslichkeit kennenzulernen, wurde in den oben angegebenen Korngrössen auch die Citratlöslichkeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 wiedergegeben.

Tabelle 21.
Citratlöslichkeit als Funktion der Korngrösse.

Korngrösse	Citratlöslichkeit	
	a	b
225— 900	4,03	15,2
900— 2.500	4,93	21,9
2.500—10.000	5,96	27,9
10.000— ∞	10,03	39,2

Aus dieser Tabelle, im Zusammenhang mit der Tabelle 20, ersieht man, dass mit zunehmender Korngrösse die Citratlöslichkeit viel rascher abnimmt als die Citrallöslichkeit.

15) Aufschliessung im elektrischen Ofen.

Die bisher besprochenen Glühversuche wurden in dem im Kapitel 5) beschriebenen Gasofen ausgeführt. Obwohl es von vornherein festgestellt wurde, dass es gleichgültig ist, ob das Brennen mit reduzierender oder oxydierender Gasflamme vor sich geht, wurde doch eine Beeinflussung der Aufschliessung durch die Heizgase vermutet. Der Grund hierzu lag darin, dass die günstige Wirkung der gröberen Korngrösse bei der Aufschliessung des estländischen Phosphorits sonst nicht erklärt werden konnte. Es wurden deshalb einige Aufschliessungsversuche in einem elektrischen Silitofen ausgeführt. Zu den Versuchen wurde die Feinheitsfraktion

5000— ∞ verwendet, die laut den ausgeführten Analysen 6,7% Sand; 32,65% P_2O_5 ; 46,61% CaO; 2,11% Fe_2O_3 und 0,74% Al_2O_3 enthielt. Der zu dieser Feinheitsfraktion hinzugesetzte Sand war von derselben Korngrösse.

Der Ofenraum war nach aussen gut isoliert, so dass darin eine lebhaftere Gasströmung nicht stattfinden konnte.

Die Glühversuche wurden nur bei allmählich gesteigerter Temperatur ausgeführt, und zwar so, dass sie zwischen den für die Glüh Temperatur angegebenen Grenzen in je 5 Minuten um 10° gesteigert wurde, weil bei rascherer Temperatursteigerung grössere Überhitzungen an einzelnen Stellen der Brikette eingetreten wären.

Die zu glühenden Brikette waren von derselben Form und Grösse (ca 10 gr) wie bei der Ausführung der Versuche im Gasofen.

Einige Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22.

Ergebnisse der Aufschliessung im elektrischen Ofen bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380° bis 1460° .

Gesamtsand in % %	a	b
6,7	5,38	15,5
13	7,36	23,8
30	8,41	32,5
36	12,20	51,6

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass, ebenso wie bei der Aufschliessung im Gasofen, die Citrallöslichkeit des Glühphosphats durch grössere Sandzusätze stark gesteigert wird.

Vergleicht man die in der Tabelle 22 für 30 bzw. 36% Sand angegebenen Citrallöslichkeiten mit den entsprechenden Löslichkeiten in der Tabelle 19 (erste Reihe), so ersieht man, dass z. B. die unter b angegebenen Ergebnisse in der Tabelle 19 um ca 30% grösser sind als in der Tabelle 22. Da dieser Unterschied zu gross ist, um durch blosse Versuchsfehler irgendwie erklärt zu werden, so muss daraus gefolgert werden, dass die durchströmenden Heizgase bei der Ausführung der Versuche im Gasofen die Aufschliessung des estländischen Phosphorits irgendwie begünstigt haben.

Um den Einfluss der Glühtemperatur im elektrischen Ofen auf die Citrallöslichkeit des Glühphosphats eingehender zu veranschaulichen, wurden darin mit derselben Feinheitsfraktion 5000— ∞ , zu der man soviel Sand von der Korngrösse 5000— ∞ hinzugegeben hatte, dass die Gesamtmenge des Sandes 36% betrug, Aufschliessungsversuche ausgeführt, wobei die Temperatur in den für Glühtemperatur angegebenen Grenzen in je 5 Minuten um 10° allmählich gesteigert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23.

Einfluss der Glühtemperatur im elektrischen Ofen.

Glühtemperatur	Citrallöslichkeit	
	a	b
1100—1200 $^{\circ}$	2,52	10,6
1250—1350 $^{\circ}$	2,89	12,2
1340—1420 $^{\circ}$	7,82	33,0
1360—1440 $^{\circ}$	9,07	38,3
1380—1460 $^{\circ}$	12,20	51,6
1380—1480 $^{\circ}$	13,93	59,0

Aus der Tabelle 23 geht hervor, dass die Citrallöslichkeit beim Glühen im elektrischen Ofen, ebenso wie im Gasofen, bei höheren Temperaturen als etwa 1350 $^{\circ}$ stark ansteigt, d. h. dass die intensive Aufschliessung in der Nähe von 1350 $^{\circ}$ anfängt.

16) Bei der Aufschliessung vor sich gehende Reaktionen.

Der estländische Phosphorit besitzt einige Bestandteile, die bei der Aufschliessung verflüchtigt werden oder verbrennen, so dass das Gewicht des aufgeschlossenen Phosphorits merklich geringer ist als das des Ausgangsprodukts. Es wird bei der Aufschliessung einmal alles Wasser und CO₂ vertrieben, der Pyrit und die Überreste der organischen Substanz werden oxydiert und endlich wird aus dem vorhandenen CaSO₄—SO₃ verflüchtigt.

Durch entsprechende Bestimmungen wurde aber ausserdem festgestellt, dass der restlos aufgeschlossene Phosphorit kein Fluor mehr enthält, d. h. dass bei der Aufschliessung auch das Fluor entweicht.

Die nur teilweise aufgeschlossenen Phosphorite enthielten noch Fluor. So wurde in einem 30% Sand enthaltenden Phos-

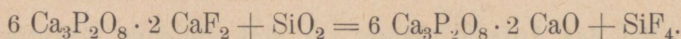
phorit, der 30 Minuten lang bei 1440° im Gasofen geglüht worden war und danach 18,15% P_2O_5 in citrallöslicher Form enthielt, noch 0,45% F nachgewiesen.

Dieses Glühphosphat enthielt dabei 26,9% Gesamt- P_2O_5 . Nimmt man nun an, dass die nicht citrallösliche P_2O_5 dabei in Form des Fluorapatits zurückbleibt, so berechnet sich der Fluorgehalt dieses Glühphosphats zu ca 0,78% F.

Ebenso wurde in einem (vor der Glühung) 36% Sand enthaltenden Phosphorit, der bei allmählicher Steigerung der Temperatur (in je 5 Min. um 10°) von 1380° bis 1480° im elektrischen Ofen geglüht worden war und 13,93% citrallösliche P_2O_5 enthielt, 0,53% F gefunden. Da dieses Glühphosphat 23,6% Gesamt- P_2O_5 enthielt, so berechnet sich der Fluorgehalt desselben nach der vorigen Annahme auf 0,87% F.

Die Unterschiede zwischen den gefundenen und den berechneten Fluorprozentsätzen liegen im Bereich des Analysenfehlers bei der Fluorbestimmung. Es wird dadurch wahrscheinlich, dass die Aufschliessung des Phosphorits nur etwa so weit vor sich geht, inwieweit das Fluor sich verflüchtigt.

Die obigen Fluorbestimmungen zeigen, dass Fluor sich sowohl im Gas- wie im elektrischen Ofen verflüchtigt. Da im elektrischen Ofen fast gar keine Wasserdämpfe vorhanden sein können, die an der Verflüchtigung des Fluors teilnehmen könnten, so geht wahrscheinlich diese Verflüchtigungsreaktion etwa nach folgendem Schema vor sich:



Zusammen mit Fluor wird also auch Si verflüchtigt.

Durch die Verflüchtigung aller dieser Bestandteile des Phosphorits steigt die Gesamt- P_2O_5 , auf sandfreie Substanz bezogen, in aufgeschlossenem Phosphorit bis ca 38%, gegenüber ca 35% in ungeglühtem Phosphorit (also um ca 8,6%).

Was die citrallösliche P_2O_5 -Verbindung bzw. -Verbindungen, die bei der Aufschliessung des Phosphorits entstehen, anbetrifft, so kann man von vornherein sagen, dass sie ausser P_2O_5 und CaO wohl auch SiO_2 enthalten. In welchem Verhältnis diese Oxyde darin vorkommen, lässt sich durch quantitative Analyse von durch Schütteln des aufgeschlossenen Phosphorits mit 2%-ger Citronensäure erhaltenen Lösungen feststellen.

Die Analyse einer derartigen citronensauren Lösung des nahezu restlos aufgeschlossenen estländischen Phosphorits (die Feinheits-

fraktion 4—225, mit 37% Sand von d. Korngr. 900—5000 bei allmählicher Steigerung der Temperatur, in je 5 Minuten um 10° , von 1380° bis 1460° aufgeschlossen) ergab, auf das zur Auflösung genommene Glühphosphat berechnet: 25,65% P_2O_5 ; 33,60% CaO; 0,70% SiO_2 .

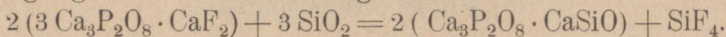
Da anzunehmen war, dass bei der Auflösung des aufgeschlossenen Phosphorits in Citronensäure ein Teil des aufgelösten SiO_2 allmählich wieder ausfällt, so wurde im Rückstande auch die „lösliche Kieselsäure“ bestimmt, indem man den Rückstand mit 5%-ger Na_2CO_3 -Lösung 15 Minuten lang auf dem Wasserbade digerierte und dann das aufgelöste SiO_2 bestimmte. Es wurde in der Sodalösung 2,69% SiO_2 gefunden, während 35,51% als Rückstand zurückblieb.

Das molekulare Verhältnis CaO: P_2O_5 in citronensaurer Lösung ist also fast genau gleich 10:3, während das Verhältnis des in citronensaurer Lösung und im Niederschlage befindlichen löslichen SiO_2 :CaO annähernd 1:10 ist.

Es ist nicht anzunehmen, dass die höheren Ca-Silikate, die bei der Aufschliessung des Phosphorits beim Glühen auf Kosten des an das Apatitmolekül des Phosphorits nicht gebundenen Kalkes entstehen können, durch zweiprozentige Citronensäure beim Schütteln oder durch 5%-ge Sodalösung bei der Digestion in merklicher Menge aufgelöst werden könnten. Hieraus darf man folgern, dass die cit.allösliche Verbindung in aufgeschlossenem Phosphorit aus diesen Oxyden im angegebenen Verhältnis aufgebaut ist, d. h. dass der citrallöslichen Verbindung etwa die Formel $3 \cdot Ca_3P_2O_8 \cdot CaSiO_3$ zukommt.

Dass diese Folgerung berechtigt ist, wird man auch aus den später anzuführenden Analysen der citronensauren Lösung des mit grösseren Sandmengen aufgeschlossenen Apatits ersehen, wobei man zu derselben Formel gelangt.

Man kann sich danach die Entstehung der citrallöslichen P_2O_5 -Verbindung beim Glühen im Zusammenhang mit der Verflüchtigung des Fluors nach folgendem Schema vorstellen:



17) Sinterungsgrad. Verglasungstemperatur.

Es wurde bei der Ausführung der Glühversuche beobachtet, dass die Glühphosphate, je nach der vorhandenen Sandmenge, bei einer und derselben Glüh Temperatur und Glühdauer in sehr verschiedenem Masse zusammengesintert waren.

So erwies es sich, dass beim Glühen der feingemahlene (5000—∞) Phosphorit-Sandmischungen bei z. B. 1440° mit verschiedenen Sandgehalten, die mit ca 18% Sand geglühten Brikette ganz glasig geworden waren, während die Brikette mit 8% bzw. 36% Sand nach dem Glühen bei 1440° spröde, erdige Massen vorstellten.

Es ist daraus ersichtlich, dass die Phosphorit-Sandgemische in der Nähe von 18% Sand den niedrigsten Schmelzpunkt haben.

Ich hatte nicht die Möglichkeit, die genauen Schmelzpunkte der Phosphorit-Sandgemische bei verschiedenen Sandgehalten zu bestimmen.

Allerdings hat der mit Sand vermischte estländische Phosphorit wohl auch keinen exakten Schmelzpunkt, da mit steigender Temperatur eine allmähliche Verglasung, d. h. eine allmähliche Verflüssigung eintritt. In mancher Hinsicht war es aber interessant zu erfahren, bei welcher Temperatur eine intensive Verglasung der Phosphorit-Sandmischungen eintritt.

Es wurden deshalb mit der Phosphorit-Sandkorngrösse 5000—∞ die Verglasungstemperaturen, bei welchen die scharfen Kanten der Phosphoritbrikette (im Gasofen) sich gänzlich abrundeten und wo nach 30 Minuten langer Glühdauer die Bruchflächen derselben gänzlich glasig wurden, wenigstens annähernd festgestellt.

Die Verglasungstemperaturen ergaben sich: für 18% Sand bei ca 1450°, für 13% bzw. 24% Sand bei ca 1475°, für 30% Sand bei ca 1390° und für 8% bzw. 36% Sand in der Nähe von 1500°. Natürlich ist der Sinterungsgrad auch von der Korngrösse der zu glühenden Phosphorit-Sandmischungen etwas abhängig.

Der Sinterungsgrad wird nämlich bei den 18% übersteigenden Sandmengen durch die gröbere Korngrösse sowohl des Phosphorits wie des Sandes erhöht, da hier eine grössere flüssige Phase zwischen den Phosphorit- und den Sandkörnern auftreten kann.

18) Einige Folgerungen.

Die Untersuchung der citrallöslichen P_2O_5 -Verbindung hat gezeigt, dass ihre Zusammensetzung der Formel $3 Ca_3P_2O_8 \cdot CaSiO_3$ entspricht. Vergleicht man diese Formel mit der des Fluorapatits ($3 Ca_3P_2O_8 \cdot CaF_2$), so sieht man, dass diese Verbindungen analog aufgebaut sind, insofern die citrallösliche P_2O_5 -Verbindung — SiO_3 an der Stelle des Fluors der Apatitformel enthält.

Es wird daraus ersichtlich, dass die citrallösliche P_2O_5 -Verbindung nur in dem Masse entstehen kann, als das Fluor verflüchtigt wird. Es wurde tatsächlich auch an einer anderen Stelle festgestellt, dass die nicht gänzlich aufgeschlossenen Phosphorite nur soviel Fluor enthielten, wieviel dem nicht aufgeschlossenen Teile des Phosphorits entsprechen würde, wenn dieser in der Form des Fluorapatits zurückgeblieben wäre.

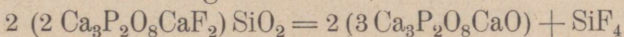
Es ist daraus zu folgern, dass, wenn die Verflüchtigung des Fluors nicht genügend geschwind vor sich geht, die Aufschliessung des Phosphorits verzögert wird.

Bei der Ausführung der Aufschliessungsversuche im elektrischen Ofen waren nun die erhaltenen Glühphosphate bedeutend weniger citrallöslich, d. h. weniger weit aufgeschlossen, als bei entsprechender Ausführung der Versuche im Gasofen.

Es folgt daraus, dass die durchströmenden Heizgase bei der Ausführung der Versuche im Gasofen die Aufschliessung des Phosphorits begünstigen.

Es mag hierbei bemerkt werden, dass bei der Ausführung der Glühversuche im elektrischen Ofen bei einigen Glühphosphaten festgestellt wurde, dass die Citrallöslichkeit der der Oberfläche nächststehenden Schichten des Briketts bedeutend grösser war als diejenige der inneren Schichten.

Es ist daraus zu folgern, dass die günstige Wirkung der durchströmenden Heizgase nur dadurch zustande kommt, dass das entstehende SiF_4 mit diesen von der Oberfläche der reagierenden Bestandteile rascher fortgeführt wird, so dass die Reaktion:



schneller vor sich gehen kann; sie ist also als eine Gleichgewichtsreaktion aufzufassen.

Die günstige Wirkung der grösseren Korngrösse des Phosphorits bei der Aufschliessung wird nun ebenfalls durch die dabei bestehenden besseren Entweichungsbedingungen für SiF_4 erklärlich. Ebenso wird ersichtlich, weshalb die Citrallöslichkeit der Glühphosphate bei der Aufschliessung der Feinheitsfraktion 900—5000 zuerst, von 8% Sand angefangen, mit steigenden Sandmengen bis 18% Sand fällt und nachher wieder ansteigt. Durch die stärkere Sinterung des Systems in der Nähe von 18% Sand wird das Entweichen des Fluorgases erschwert.

Wahrscheinlich kann auch der günstige Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3 bei der Aufschliessung durch die hierbei ent-

stehenden günstigeren Entweichungsbedingungen des Fluors erklärt werden.

Die Annahme, dass die Aufschliessungsgeschwindigkeit des Phosphorits von der Verflüchtigungsgeschwindigkeit des Fluors abhängt, wird besonders wahrscheinlich, wenn man die Ergebnisse der später folgenden Aufschliessungsversuche am Carbonatapatit mit denen am estländischen Phosphorit vergleicht.

19) Technische Verwendbarkeit der Methode.

Die Citral- und Citratlöslichkeit des mit Kieselsäure beim Glühen aufgeschlossenen estländischen Phosphorits lässt erwarten, dass die Phosphorsäure daraus durch Pflanzen leicht aufgenommen werden kann.

Es ist die Frage zu stellen, wie die industrielle Aufschliessung des estländischen Phosphorits am besten auszuführen wäre.

Obwohl keine bestimmten Vorschriften für die rationelle industrielle Ausführung der Aufschliessung gegeben werden können, sind doch auf Grund der vorhergehenden Aufschliessungsversuche einige Hinweise auch in dieser Richtung möglich.

Es wurde oben festgestellt, dass der estländische Phosphorit am besten in ungemahlenem Zustande aufzuschliessen wäre, indem er mit Sand bei allmählich ansteigender Temperatur geglüht wird.

Dabei spielen die durchströmenden Gase eine wichtige Rolle, indem sie die Aufschliessung begünstigen. Dadurch wird es wahrscheinlich, dass die Aufschliessung des estländischen Phosphorits vielleicht am besten im nicht zerkleinerten Zustande in einer dem Zementdrehofen ähnlichen Ofenanlage auszuführen wäre.

In einem derartigen Drehofen würden die durchziehenden Heizgase und die fortwährende Durchmischung der aufzuschliessenden Phosphoritmasse die Verflüchtigung des Fluors sehr befördern, während man die Glühdauer und Glüh Temperatur annähernd ebenso regulieren könnte, wie bei der Ausführung der in Tabelle 16 und 17 wiedergegebenen Aufschliessungsversuche.

Es sei hierbei noch bemerkt, dass bei der Ausführung der in Tabelle 15 verzeichneten Aufschliessungsversuche der zum angeereicherten Phosphorit hinzugesetzte Quarzsand die Korngrösse 900—5000 hatte (es wurde durch entsprechende Siebe gesiebter, gereinigter Sand des Obolensandsteins verwendet). Durch Siebungs-

analysen wurde festgestellt, dass der Sand des Obolensandsteins aus 87,0% von der Korngrösse 900—5000, 5,2% v. d. Korngr. 5000—10.000 und 7,8% v. d. Korngr. > 900 zusammengesetzt war.

Die Wirkung einer derartigen Sandkorngrösse sollte nahezu gleich sein der Wirkung des Sandes von der Korngrösse 900—5000.

Es geht daraus hervor, dass der Phosphorit in ungemahlenem Zustande mit dem Sande des Obolensandsteins in einem Drehofen aufschliessbar ist, wobei etwa ähnliche Ergebnisse zu erwarten wären, wie sie in der Tabelle 16 angegeben sind.

Die Aufschliessung des Phosphorits in einem Drehofen könnte aber auch ähnlich wie bei den in der Tabelle 17 wiedergegebenen Versuchen ausgeführt werden, indem zu dem angereicherten Phosphorit entsprechende Mengen von feingemahlenem Sand hinzugesetzt werden.

20) Vegetationsversuche.

Nach seiner Citral- und Citratlöslichkeit kommt der aufgeschlossene Phosphorit dem Thomasmehl sehr nahe, so dass die Ausnutzbarkeit der Phosphorsäure aus dem aufgeschlossenen Phosphorit durch Pflanzen etwa derjenigen des Thomasmehles entsprechen würde.

Es ist dabei aber noch zu berücksichtigen, dass ausser den genannten Löslichkeiten bei der Aufnahme der Phosphorsäure aus einem Düngmittel durch Pflanzen das Gewichtsverhältnis $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ im Düngmittel wichtig ist. Je kleiner dieses Verhältnis, desto leichter wird im allgemeinen die Phosphorsäure durch die betreffenden Pflanzen assimiliert.

Dieses Verhältnis im aufgeschlossenen Phosphorit ist ca 1,31, im Thomasmehle aber etwa 1,7 bis 3 (in der Verbindung $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ca 1,95). Es folgt daraus, dass im aufgeschlossenen Phosphorit die Phosphorsäure für Pflanzen in einer Form vorliegt, die leichter utilisierbar ist als das Thomasmehl. Dass dem tatsächlich so ist, wurde durch Vegetationsversuche, die im Sommer 1928 ausgeführt worden sind, bestätigt.

Die genannten Versuche wurden mit Winterroggen „Sangaste“ nach der von Neubauer¹⁰⁾ angegebenen Keimpflanzenmethode ausgeführt. Es wurde anstatt 100 gr des Bodens 100 gr grobkörnigen Sandes, zu dem man die Phosphatdüngmittel hinzugesetzt und alles gut durcheinandergemischt hatte, verwandt. Als Phos-

phatdüngmittel wurden dabei verwandt 25 mgr citrallösliche P_2O_5 als 1) gemahlener estländischer Phosphorit mit 7,40% citrallöslicher und 27,26% Gesamt- P_2O_5 (Feinheitsfr. 5000— ∞), 2) Thomasmehl mit 15,90% citrallöslicher P_2O_5 (Korngr. 5000— ∞), 3) aufgeschlossener estländischer Phosphorit mit 23,06% citrallöslicher P_2O_5 und 4) Superphosphat mit 17,62% citrallöslicher P_2O_5 .

Die Vegetationsversuche wurden kurz folgendermassen ausgeführt. 100 gr des gereinigten Sandes, mit dem Phosphatdüngmittel gut vermischt, wurde auf dem Boden des Vegetationsnapfes (ein kreisrunder Glasnapf ca 11 cm im Durchmesser und 7 cm hoch) gleichmässig ausgebreitet und darauf 300 gr gereinigten Sandes, ebenso gleichmässig verteilt, hinzugesetzt.

Nun wurden in jeden Vegetationsnapf 100 vorher gewogene Roggenkörner hineingesät und danach die Roggenkörner noch mit 100 gr desselben Sandes gleichmässig überdeckt.

In der Mitte des Napfes war ein bis auf den Boden reichendes Glasrohr eingestellt. Durch diese Röhre wurde 80 gr einer Lösung, die 100 mgr K_2O in Form von K_2SO_4 und 100 mgr N in Form von $NaNO_3$ aufgelöst enthielt, in jeden Vegetationsnapf eingeführt.

Danach wurden die Nöpfe mit flachen Deckgläsern bedeckt und ins Vegetationshaus gestellt. Am 5-ten Tage nach der Aussaat wurden die Deckgläser entfernt, und von nun an wurde das verdunstete Wasser täglich durch destilliertes Wasser ergänzt. Am 18-ten Tage nach der Aussaat wurde der Sand von den Pflanzen durch tüchtiges Waschen entfernt.

Nachdem die Pflanzen abgelesen und gänzlich gereinigt waren, wurde in ihnen die P_2O_5 bestimmt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Wie aus der Tabelle 24 ersichtlich, ist aus dem aufgeschlossenen estländischen Phosphorit die hinzugesetzte citrallösliche Phosphorsäure durch Roggenkeimlinge in etwa zweimal grösserer Menge aufgenommen worden als aus dem Thomasmehl.

Die Ergebnisse dieser Vegetationsversuche lassen sogar erwarten, dass die Phosphorsäure des mit Sand durch Glühen aufgeschlossenen Phosphorits bei der Felddüngung nahezu ebenso leicht von Pflanzen assimiliert wird, wie die des Superphosphats, denn dass wasserlösliche Monocalciumphosphat des Superphosphats wird im Boden in Tricalciumphosphat verwandelt,

während der nach dieser Methode aufgeschlossene Phosphorit seine ursprüngliche leichte Löslichkeit beibehalten dürfte¹¹⁾.

Tabelle 24.

Ergebnisse der Vegetationsversuche nach Neubauer.

Phosphatdüngmittel	100-Korn- gewicht in gr	Zahl der ungekeimten Körner	P ₂ O ₅ in den Pflanzen und Körnern	Von der hinzu- gesetz. citral- lösl. P ₂ O ₅ ausge- nutzt in % %
—	3,400	15	22,54	—
—	3,461	13	23,13	—
Estländischer Phospho- rit	{3,406	13	(22,93)	4,6
	{3,397	13	23,80	
Thomasmehl	{3,460	13	26,53}	14,9
	{3,406	7	26,67}	
Aufgeschlossener est- ländischer Phosphorit	{3,504	8	29,16}	26,9
	{3,387	7	30,30}	
Superphosphat	{3,431	8	35,17}	49,2
	{3,434	11	35,15}	

II. Aufschliessung einiger ausländischer Phosphorite bzw. Apatite.

A. Aufschliessung des Carbonatapatits.

1) Charakter des verwendeten Apatits.

Der für die folgenden Versuche verwendete Apatit wurde von der Firma Kahlbaum bezogen. Er bestand aus rötlichen Apatitstücken, die von verschiedenen Silikaten durchwachsen, d. h. verunreinigt waren.

Um eine einigermaßen silikatfreie Apatitprobe für die folgenden Versuche zu erhalten, wurden die Apatitstücke zerschlagen und dann die silikatfrei erscheinenden Stücke ausgelesen. Dadurch wurde ein Produkt gewonnen, dessen mittlere Probe nach der Digestion mit Salzsäure nur 0,25% Rückstand zurückliess.

Laut den ausgeführten Analysen enthielt diese mittlere Probe nach vorherigem Glühen bei der Aufschliessungstemperatur (CO₂ verflüchtigt):

55,99% CaO; 41,52% P₂O₅; 0,49% Fe₂O₃; 0,64% Al₂O₃.

Da die ungeglühte Apatitprobe kein Fluor und nur 0,78% Cl enthielt, so muss sie als hauptsächlich aus Carbonatapatit (ent-

hielt eine grössere Menge von CO_2) bestehend aufgefasst werden; sie wird deshalb weiterhin als Carbonatapatit bezeichnet.

Für die nachfolgenden Aufschliessungsversuche wurde der Carbonatapatit in feingemahlener Form von der Korngrösse 5000— ∞ verwendet.

2) Einfluss der Sandmenge auf die Aufschliessung.

Bei der Aufschliessung des estländischen Phosphorits wiesen verschiedene Tatsachen darauf hin, dass die citrallösliche P_2O_5 -Verbindung nur in dem Masse entstehen kann, als das Fluor sich verflüchtigt.

Dabei wurde angenommen, dass die Verflüchtigung des Fluors etwa nach dem Schema $2(3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaF}_2) + \text{SiO}_2 = 2(3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8\text{CaO}) + \text{SiF}_4$ vor sich geht, wobei der s. g. Oxydapatit zurückbleiben dürfte, der dann mit SiO_2 weiter reagiert.

Da nun beim Glühen des Carbonatapatits (über 900°) in allen Fällen dieser Oxydapatit zurückbleibt, so war zu erwarten, dass die Aufschliessung des Carbonatapatits, unter sonst gleichen Bedingungen, zu günstigeren Ergebnissen führen werde als die des Fluorapatits bzw. des estländischen Phosphorits.

Besonders war zu erwarten, dass bei der Aufschliessung des Carbonatapatits der Zusatz derartig grosser Sandmengen, wie bei der Aufschliessung des estländischen Phosphorits, nicht eine so wichtige Rolle spielen werde.

Dass dem tatsächlich so ist, ersieht man aus einem Vergleich der Ergebnisse in den Tabellen 25 und 6.

Tabelle 25.

Einfluss der Sandmenge auf die Aufschliessung des Carbonatapatits bei 30 Minuten langer Glühdauer.

Quarzsand in % %	Glühtemperatur (konstant)			
	1400°		1440°	
	a	b	a	b
5	33,95	86,8	38,85	98,5
20	32,72	98,5	32,13	97,5
30	—	—	27,65	98,4

Die in der Tabelle 25 wiedergegebenen Aufschliessungsversuche wurden nämlich unter ähnlichen Bedingungen, wie die in der

Tabelle 6 behandelten, ausgeführt, indem die betreffenden Apatitbrikette (Korngrösse des Sandes wie des Apatits 5000— ∞) bei den angegebenen Temperaturen 30 Minuten lang im Gasofen geglüht wurden.

Man ersieht aus der Tabelle 25, dass eine restlose Aufschliessung des Carbonatapatits schon mit 5% Sand nach 30 Minuten langem Glühen bei 1440° erfolgte, so dass weitere Sandzusätze wirkungslos blieben.

3) Abhängigkeit der Citrallöslichkeit von der Glühtemperatur.

Bei den Aufschliessungsversuchen am estländischen Phosphorit wurde festgestellt, dass eine intensive Aufschliessung desselben erst bei ca 1370° anfängt (siehe Tabelle 4), obwohl die Aufschliessung in geringerem Masse auch schon weit unterhalb dieser Temperatur vor sich geht (siehe Tabellen 2, 3, 4, 23).

Da nun aus dem estländischen Phosphorit das Fluor vorher verflüchtigt werden muss, ehe die eigentliche Aufschliessung vor sich gehen kann, so war zu erwarten, dass die Aufschliessbarkeit des Carbonatapatits in ganz anderem Masse von der Glühtemperatur abhängen werde, als die des estländischen Phosphorits.

Um nun die Abhängigkeit der aufgeschlossenen P_2O_5 -Menge von der Glühtemperatur bei der Aufschliessung des Carbonatapatits einigermassen festzustellen, wurden entsprechende Versuche ausgeführt. Das dazu verwendete Apatit-Sandgemisch enthielt

Tabelle 26.

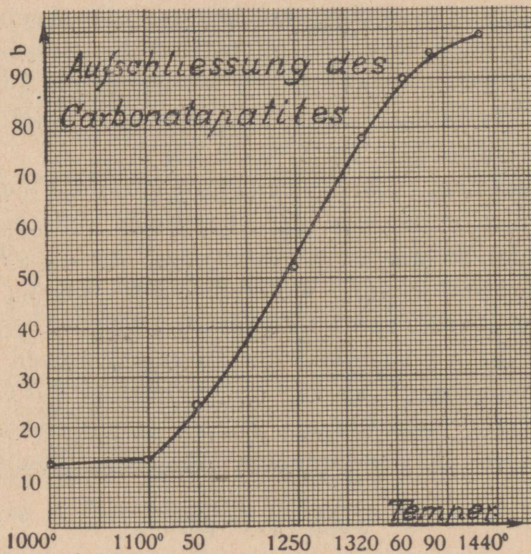
Aufschliessung des Carbonatapatits.

Abhängigkeit der Citrallöslichkeit von der Glühtemperatur bei 30 Minuten langer Glühdauer.

Glühtemperatur (konstant)	Citrallöslichkeit	
	a	b
1000°	3,68	13,1
1100°	4,02	14,3
1150°	7,04	25,1
1250°	14,63	52,4
1320°	21,93	78,1
1360°	25,29	90,3
1390°	26,60	95,0
1440°	27,65	98,6

30% Sand und hatte die Korngrösse 5000— ∞ . Die bei verschiedenen Temperaturen und 30 Minuten langer Glühdauer erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 26 und Fig. 9 zusammengefasst.

Wie man aus dieser Tabelle und Figur ersieht, fängt die Aufschliessung des Carbonatapatits schon bei ca 1100° an; von dieser Temperatur an steigt die Citrallöslichkeit stetig mit ansteigender Glüh Temperatur. Eine nahezu restlose Citrallöslichkeit wird aber trotzdem erst in der Nähe von 1400° erreicht. Ein Vergleich der in Tabelle 26 und Figur 9 zusammengefassten Ergebnisse mit den entsprechenden Ergebnissen in den Tabellen 2,



Figur 9.

3 (Figur 4) und 4 (Figur 5) zeigt, dass die intensive Aufschliessung des estländischen Phosphorits nur deshalb erst bei ca 1370° anfängt, weil erst bei dieser Temperatur eine intensive verflüchtigung des Fluors beginnt.

4) Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur.

Wie bei der Aufschliessung des estländischen Phosphorits, war der Zweck auch dieser Versuche (bei allmählich gesteigerter Temperatur) die bei der technischen Ausführung der Glühaufschliessung obwaltenden Aufschliessungsbedingungen einiger-

massen nachzuahmen, um dann nach den erhaltenen Ergebnissen folgern zu können, mit welchem Erfolge die Aufschliessung in der Technik ausführbar wäre. (Annähernd könnte man die Ergebnisse wohl schon aus der Tabelle 26 berechnen.)

Diese Versuche wurden daher, ähnlich wie die in der Tabelle 15 behandelten, mit einem Apatit-Sandgemisch von der Korngrösse 5000— ∞ ausgeführt, indem die Glühtemperatur zwischen den in der folgenden Tabelle angegebenen Grenzen allmählich in je 5 Minuten um 10^0 gesteigert wurde. Vor der Erreichung der angegebenen Anfangstemperatur wurde die Temperatur möglichst rasch gesteigert, und zwar in je 5 Minuten um ca 100^0 . Die Aufschliessungsversuche wurden im Gasofen ausgeführt; die Ergebnisse sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 27.

Aufschliessung des Carbonatapatits.

Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur.

Sand in % %	Glühtemperatur	Citralöslichkeit	
		a	b
18	1250—1350 ⁰	25,47	76,3
„	1290—1380 ⁰	30,35	90,9
„	1330—1420 ⁰	32,36	96,9
30	1250—1350 ⁰	22,21	79,3
„	1290—1380 ⁰	25,50	91,1
„	1330—1420 ⁰	27,71	98,7

Aus dieser Tabelle im Zusammenhang mit den Tabellen 15 und 16 ersieht man, dass die Aufschliessung auch bei allmählich gesteigerter Temperatur zu günstigeren Ergebnissen führt, als die Aufschliessung des estländischen Phosphorits, da es fast gleichgültig ist, ob die Aufschliessung mit 18% oder 30% Sand ausgeführt wird und der Glühversuch schon bei ca 1400^0 abgebrochen werden kann, um mit den genannten Sandprozentsätzen eine nahezu restlose Aufschliessung zu erzielen.

Es sei hierbei noch bemerkt, dass zwei unter denselben Bedingungen im elektrischen Ofen ausgeführte Versuche annähernd zu denselben Ergebnissen führten, wie die in obiger Tabelle angegebenen. Es folgt also daraus, dass es tatsächlich bei der Aufschliessung des Carbonatapatits gleichgültig ist, ob diese im elektrischen Ofen oder im Gasofen erfolgt.

5) Einflüsse der hinzugesetzten Oxyde Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO .

Die Phosphorite enthalten fast immer Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO (CaCO_3), so dass es mich interessierte, in welchem Masse etwa auch die Aufschliessung des Carbonatapatits durch diese Verbindungen beeinflusst wird.

Es wurden deshalb mit dem Carbonatapatit entsprechende Aufschliessungsversuche ausgeführt, wobei zu dem Apatit, auf sandfreien Apatit berechnet, in verschiedener Menge (wie in den nachfolgenden Tabellen angegeben) die obigen Verbindungen hinzugesetzt wurden.

Die für die Glühversuche verwendeten Mischungen hatten dabei die Korngrösse 5000— ∞ .

Um aus den erhaltenen Ergebnissen einige Rückschlüsse über den Einfluss des Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO auch auf die Aufschliessung des Fluorapatits (z. B. des estl. Phosphorits) zu gewinnen, wurden die Aufschliessungsversuche so ausgeführt, dass die bis 1380° rasch gesteigerte Glühtemperatur weiter in je 5 Minuten um 10° allmählich bis zu 1460° gesteigert wurde (dann wurde das Glühen abgebrochen).

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 28, 29 und 30 zusammengefasst.

Aus den Tabellen 28 und 29 ersieht man, dass die Oxyde Fe_2O_3 und Al_2O_3 beinahe in gleicher Weise auf die Aufschliessung einwirken. Bei kleineren Sandprozentätzen und 5 bzw. 7% dieser

Tabelle 28.

Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3 auf die Aufschliessung des Carbonatapatits bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380° bis 1460° (in je 5 Min. um 10°).

Enthält Sand in % %	Hinzugesetzt Fe_2O_3 , auf Apatit berechnet, in % %										
	5		7		9		11		13		
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
18	28,21	88,3									
24	28,17	94,2	26,07	89,1							
30	27,13	98,5	25,88	96,3	13,18	49,9					
36			24,14	98,2	21,76	90,3	13,80	59,2			
42					20,50	93,6	13,20	62,9	12,45	59,5	
48							15,41	81,1	11,53	61,5	

Tabelle 29.

Einfluss des hinzugesetzten Al_2O_3 auf die Aufschliessung des Carbonatapatits bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380° bis 1460° .

Enthält Sand in % %	Hinzugesetzt Al_2O_3 , auf Apatit berechnet, in % %									
	5		7		9		11		13	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
24	23,75	96,9	27,24	94,1						
30	26,45	97,4	24,93	94,5	21,50	82,4				
36			22,97	94,7	20,56	86,1				
42					19,92	92,5				
48							16,98	80,7		
54							15,68	83,0	14,18	76,8
									12,08	73,9

Tabelle 30.

Einfluss des hinzugesetzten CaO auf die Aufschliessung des Carbonatapatits bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380° bis 1460° .

Enthält Sand in % %	Hinzugesetzt CaO , auf Apatit berechnet, in % % (als CaCO_3)							
	5		9		13		17	
	a	b	a	b	a	b	a	b
18	29,77	91,6						
24	29,18	96,9	25,03	86,7				
30			24,38	92,38				
36			23,68	97,7				
42					21,60	92,7		
48					20,11	95,3	19,18	95,4
					18,11	96,1	17,17	96,1

Oxyde äussert sich deren Einwirkung darin, dass der Apatit nicht mehr restlos citrallöslich, d. h. aufgeschlossen wird. Die Citrallöslichkeit steigt aber rasch mit dem steigenden Sandprozentatz, so dass der hemmende Einfluss dieser Oxyde gänzlich dadurch beseitigt wird, dass man etwas grössere Sandmengen zur Aufschliessung verwendet.

Ist aber die hinzugesetzte Menge der Oxyde Fe_2O_3 und Al_2O_3 grösser als ca 10%, dann wird die Aufschliessung des Apatits

auch durch erhöhten Sandzusatz, wie z. B. bei Anwesenheit von 13% Al_2O_3 durch Zusatz von 54% Sand, nicht mehr restlos.

Bei kleinerem Sandzusatz wirkt der zum Apatit hinzugesetzte CaO fast ebenso wie Fe_2O_3 und Al_2O_3 , indem das Glühphosphat nicht restlos citrallöslich wird. Seine Wirkung wird aber in allen untersuchten Fällen durch grösseren Sandzusatz aufgehoben, so dass z. B. Apatit, zu dem man 17% CaO (in Form von CaCO_3) hinzusetzte (auf Apatit berechnet), mit 42—48% Sand (auf die Apatit- CaO -Mischung berechnet) nahezu restlos aufgeschlossen wurde.

6) Charakter der citrallöslichen P_2O_5 -Verbindungen.

Es wurde schon festgestellt, dass die bei der Aufschliessung des estländischen Phosphorits entstehende citrallösliche P_2O_5 -Verbindung etwa der Formel $3 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaSiO}_3$ entspricht.

Da nun der estländische Phosphorit nach der Verflüchtigung des Fluors und der Carbonatapatit nach der Verflüchtigung des CO_2 eine und dieselbe Verbindung, den sogen. Oxydapatit von der Formel $3 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaO}$, hinterlassen, so sollten natürlich auch die unter ähnlichen Aufschliessungsbedingungen entstehenden citrallöslichen P_2O_5 -Verbindungen identisch sein. In der Tabelle 25 ist aber ein Aufschliessungsversuch des Apatits angegeben, wo durch Zusatz von nur 5% Sand eine annähernd restlose ($a = 38,85$; $b = 98,5$) Aufschliessung des Apatits erzielt wurde. Da nun 5% Sand (SiO_2) zur Bildung einer Verbindung von der Formel $3 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaSiO}_3$ nicht ausreicht, so muss gefolgert werden, dass auch andere citrallösliche P_2O_5 -Verbindungen, die weniger SiO_2 enthalten, entstehen können.

Es soll hierbei noch bemerkt werden, dass auch bei den Analysen der citronensauren Lösungen des aufgeschlossenen estländischen Phosphorits, ungeachtet ihrer möglichst genauen Ausführung, etwas weniger SiO_2 gefunden wurde, als der Formel $3 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaSiO}_3$ entspricht, wobei die Abweichung vorläufig als Analysefehler angesehen wurde.

Man muss daraus folgern, dass entweder 1) der citrallöslichen P_2O_5 -Verbindung eine andere Formel mit geringerem SiO_2 -Gehalte, als die oben angegebene Formel fordert, entspricht, oder 2) es können, je nach den Umständen, zwei oder mehr P_2O_5 -Verbindungen mit verschiedenen SiO_2 -Gehalten entstehen. Nach meinen

Überlegungen wird die zweite Folgerung allerdings wahrscheinlicher sein.

Da nun anzunehmen war, dass lange Glühdauer und hohe Aufschliessungstemperatur die Entstehung der citrallöslichen P_2O_5 -Verbindung mit höchstem SiO_2 -Gehalte begünstige, so wurde, um eine citrallösliche P_2O_5 -Verbindung mit grösstem P_2O_5 -Gehalte zu erhalten, der Apatit durch 60 Minuten langes Glühen bei 1470° mit 30 bzw. 20% Sand aufgeschlossen.

Die citronensaure Lösung des mit 20% Sand aufgeschlossenen Apatits enthielt: 32,68% P_2O_5 ; 43,24% CaO; 0,96% SiO_2 ; von dem Niederschlage in der citronensauren Lösung wurde nach 15 Minuten langer Digestion mit 5%-ger Sodalösung 4,07% SiO_2 aufgelöst. Die Mol-Gewichte der aufgelösten Oxyde stehen also zueinander etwa im Verhältnis $CaO : P_2O_5 : SiO_2 = 10 : 3 : 1,08$.

Die citronensaure Lösung des mit 30% SiO_2 aufgeschlossenen Apatits enthielt 28,70% P_2O_5 und 0,84% SiO_2 .

Durch Digestion mit 5%-ger Sodalösung wurde vom Niederschlage in citronensaurer Lösung 3,76% SiO_2 aufgelöst. Die aufgelösten Mol-Gewichte der Oxyde P_2O_5 und SiO_2 stehen also zueinander etwa im Verhältnis $P_2O_5 : SiO_2 = 3 : 1,14$.

Man ersieht aus diesen Analysen, dass etwas mehr SiO_2 aufgelöst worden ist, als einer Verbindung von der Formel $3 Ca_3P_2O_8 \cdot CaSiO_3$ entspricht.

Es ist hierbei aber zu berücksichtigen, dass auch das in dem Rückstande der citronensauren Lösung vorhandene feinkörnige Quarz durch 5%-ge Sodalösung bei der Digestion einigermaßen angegriffen wird. Wurde nämlich eine zweite, 15 Minuten (auf dem Wasserbade) dauernde Digestion des Rückstandes von der ersten Digestion mit der Sodalösung vorgenommen, so konnte noch 0,25 bis 0,5% SiO_2 aufgelöst werden.

Es ist hiernach ersichtlich, dass der citronensäurelöslichen P_2O_5 -Verbindung mit höchstem SiO_2 -Gehalte die Formel $3 Ca_3P_2O_8 \cdot CaSiO_3$ entspricht.

Es wurde nun weiter der Apatit mit 5% Sand aufgeschlossen, indem das entsprechende Apatit-Sandgemisch 60 Minuten lang bei 1470° geblüht wurde.

Die citronensaure Lösung desselben enthielt (auf die zur Untersuchung genommene Probe bezogen): 39,85% P_2O_5 ; 52,35% CaO; 2,12% SiO_2 . Von dem Niederschlage in citronensaurer Lösung

wurde durch 5%-ge Sodalösung nach 15 Minuten langer Digestion 2,85% SiO_2 aufgelöst.

Die aufgelösten Mol-Gewichte der Oxyde stehen zueinander also annähernd im Verhältnis $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 = 10 : 3 : 0,9$. Dabei wurde aber alles vorhandene SiO_2 vom Rückstande aufgelöst. Es ist daraus ersichtlich, dass in den bei der Aufschliessung entstehenden citrallöslichen P_2O_5 -Verbindungen in allen Fällen das Verhältnis $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 10 : 3$ ist, während SiO_2 in geringerer Menge, als dem Verhältnis $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 = 10 : 3 : 1$ entspricht, vorhanden sein kann.

Um nun die geringste Sandmenge (d. h. Quarzmenge), mit der die Aufschliessung des Apatits noch möglich ist, festzustellen, wurden Aufschliessungsversuche mit geringeren Sandzusätzen ausgeführt, indem das betreffende Apatit-Sandgemisch (Feinheit 5000— ∞) 60 Minuten lang bei 1490° geglüht wurde. Die Ergebnisse dieser Aufschliessungsversuche sind in Tabelle 31 zusammengefasst.

Tabelle 31.

Ergebnisse der Aufschliessung des Carbonatapatits bei geringen Sandzusätzen.

Hinzugesetzt Quarz in % %	Citrallöslichkeit	
	a	b
	6,35	15,2
1	18,42	45,4
	19,05	
2	31,71	77,8
3	39,85	99,1
	38,72	

In dieser Tabelle sieht man die Citrallöslichkeit (b) durch Zusatz von 1 bzw. 2% Sand um ca 30% bzw. 62% gesteigert. Da dabei kein überschüssiger Sand vorhanden war und da die sehr hohe Glühtemperatur (1490°) und die lange Glühdauer bei der Ausführung dieser Versuche es wahrscheinlich macht, dass die vor sich gehenden Reaktionen dabei nahezu zum Gleichgewicht gekommen waren, so berechnet sich daraus die geringste Sandmenge (Quarz), mit der der Apatit noch restlos aufschliessbar wäre, zu ca 3,2% SiO_2 .

Daraus lässt sich berechnen, dass in der dabei entstehenden citrallöslichen P_2O_5 -Verbindung das Mol-Verhältnis $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2$ ca

6 : 1 betragen dürfte, d. h. dass der citrallöslichen P_2O_5 -Verbindung mit geringster SiO_2 -Menge etwa die Formel $6 Ca_3P_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$ zukommen muss.

Je nach der vorhandenen Sandmenge und je nach den Bedingungen bei der Aufschliessung, können also der Formel $3 Ca_3P_2O_8 \cdot CaSiO_3$ oder der Formel $6 Ca_3P_2O_8 \cdot Ca_2SiO_4$ entsprechende citrallösliche Verbindungen entstehen.

Da diese Formeln ganz ähnlich wie die der Apatite aufgebaut sind, so sollen die entsprechenden Verbindungen Meta- bzw. Orthosilikatapatite genannt werden.

Es sei hierbei auch bemerkt, dass viele Dünnschliffe der aufgeschlossenen Phosphorite und Apatite unter dem Polarisationsmikroskop untersucht wurden, wobei man den Eindruck erhielt, als bestehe die Hauptmasse derselben aus stark doppelbrechenden Kristallen.



Figur 10.

Bei aufgeschlossenen Phosphoriten oder Apatiten, die in grösserer Menge Sand (Quarz) enthielten, oder die nicht restlos aufgeschlossen waren, traten neben den erwähnten stark doppelbrechenden Stellen auch in grösserer oder kleinerer Menge Stellen von geringer Doppelbrechung auf (Quarz und Apatite sind nur wenig doppelbrechend). Wurde aber ein Dünnschliff des Carbonatapatits,

der mit 5% Sand bei 60 Minuten langer Glühdauer bei 1470° aufgeschlossen worden war, untersucht, so schien er gänzlich aus jenen stark doppelbrechenden Kristallen zu bestehen.

Die umstehende Figur 10 veranschaulicht in 150-facher linearer Vergrößerung das Bild des aufgeschlossenen Apatits im Polarisationsmikroskop bei kreuzgestelltem Polarisator-Analysator. Bei Drehung des Objektisches um 45° wurden die hellen Stellen dunkel und umgekehrt.

Es ist daraus zu folgern, dass die entsprechenden citrallöslichen P_2O_5 -Verbindungen, d. h. der Meta- und der Orthosilikatapatit, nach der Aufschliessung in Form stark doppelbrechenden Kristalle zurückbleiben.

B. Aufschliessung des Florida-Phosphorits.

1) Charakter des verwendeten Florida-Phosphorits.

Für die nachfolgenden Versuche wurde „Florida Pebble Phosphate“ verwendet.

Eine mittlere Probe davon enthielt: 33,60% P_2O_5 ; 46,15% CaO; 8,62% Quarzsand; 1,35% Al_2O_3 ; 0,56% Fe_2O_3 ; 3,37% F.

Es ist hierbei zu bemerken, dass nach dieser Analyse der verwendete Florida-Phosphorit etwas mehr Fluor enthält, als er enthalten sollte, wenn das Fluor nur an das Apatitmolekül gebunden wäre.

Vergleicht man die Ergebnisse der Analysen des Florida-Phosphorits mit den oben wiedergegebenen Analysen des estländischen Phosphorits, so sieht man, dass der Florida-Phosphorit, abgesehen von den vorhandenen Sandmengen, etwas mehr Fluor und Al_2O_3 enthält als der estländische Phosphorit. Der estländische Phosphorit aber enthält merklich mehr CaO und Fe_2O_3 .

Im allgemeinen jedoch haben diese beiden Phosphorite eine ähnliche Zusammensetzung.

2) Ergebnisse der Aufschliessung des Florida-Phosphorits.

Da der verwendete Florida-Phosphorit nach seiner Zusammensetzung, ebenso wie der estländische Phosphorit, ungefähr dem Fluorapatit mit geringen Zusätzen von $CaCO_3$, Fe_2O_3 , Al_2O_3 u. s. w. entspricht, so ist es von vornherein ersichtlich, dass er sich auch bei der Aufschliessung sehr ähnlich verhalten muss, wie der estländische Phosphorit. Es muss also die Citrallöslichkeit der er-

haltenen Glühphosphate annähernd ebenso abhängig sein von der Glühtemperatur und -dauer, von der hinzugesetzten Sandmenge, von der Korngrösse des Phosphorits und des Sandes, von der Art der Ausführung des Glühversuchs u. s. w., wie wir dieses bei der Aufschliessung des estländischen Phosphorits gesehen haben.

Es wurde deshalb nicht für notwendig erachtet, alle bei der Untersuchung des estländischen Phosphorits ausgeführten Versuche mit dem Florida-Phosphorit zu wiederholen.

Vielmehr erschien es genügend, die oben entwickelte Anschauung über die Aufschliessbarkeit der Phosphorite mit Fluorapatitstruktur durch einige Aufschliessungsversuche mit Florida-Phosphorit zu bestätigen.

Die Ergebnisse der zu diesem Zweck ausgeführten Aufschliessungsversuche am Florida-Phosphorit sind in der nachfolgenden Tabelle 32 zusammengefasst. Diese Versuche wurden mit der Korngrösse 5000— ∞ des Phosphorit-Sandgemisches bei allmählich gesteigerter Temperatur im Gasofen ausgeführt.

Die Glühtemperatur wurde dabei allmählich von 1380° bis 1460° in je 5 Minuten um 10° gesteigert.

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, wird die Aufschliessbarkeit des Florida-Phosphorits, ganz ebenso wie die des est-

Tabelle 32.

Ergebnisse der Aufschliessung des Florida-Phosphorits bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380° bis 1460°.

Gesamtsand in % %	Citrallöslichkeit	
	a	b
8,7	17,72	51,8
24	21,53	75,4
30	19,51	75,5
	18,52	
36	20,26	82,2
	19,14	
42	21,11	97,2

ländischen Phosphorits, durch grösseren Sandzusatz begünstigt, indem die Citrallöslichkeit des Glühphosphats mit steigenden Sandzusätzen allmählich ansteigt. Vergleicht man aber die Citrallöslichkeiten der entsprechend aufgeschlossenen Glühphosphate in den Tabellen 15 und 32, so ersieht man, dass dieselben nahezu

gleich sind. Da die geringen Abweichungen in den Grenzen der möglichen Fehler bei der Ausführung der Versuche liegen, so sind die oben gemachten Voraussetzungen dadurch bestätigt worden.

3) Einfluss der hinzugesetzten Oxyde Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO .

Bei der Aufschliessung des Carbonatapatits haben wir gesehen, dass ein Zusatz der Oxyde Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO (CaCO_3) die Aufschliessbarkeit desselben im allgemeinen verringert (siehe die Tabellen 28, 29, 30). Bei der Aufschliessung des estländischen Phosphorits wurde aber die Citrallöslichkeit der Glühphosphnate durch einen geringen Zusatz von Fe_2O_3 erhöht (siehe Tabelle 19).

Obwohl nun zwischen der Aufschliessung des Carbonat- und des Fluorapatits (bzw. des Phosphorits mit Fluorapatitstruktur) ein grundsätzlicher Unterschied besteht, war doch der verschiedene Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3 auf die Aufschliessung des Carbonat- und des Fluorapatits befremdend, so dass eine weitere Untersuchung des Einflusses der hinzugesetzten Oxyde Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO auf die Aufschliessung des Fluorapatits notwendig wurde.

Da mir aber für diesen Zweck kein einigermaßen reiner Fluorapatit zur Verfügung stand, und da von den vorhandenen Phosphoriten mit Fluorapatitstruktur der Florida-Phosphorit in geringster Menge Verunreinigungen, wie Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO u. a., enthielt, so wurde gerade dieser für die nun folgenden Aufschliessungen, unter Zusatz der Oxyde Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO , verwendet.

Die Aufschliessungsversuche wurden mit der Korngrösse 5000— ∞ des Phosphorit-Sandgemisches bei allmählich gesteigerter

Tabelle 33.

Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3 auf die Aufschliessung des Florida-Phosphorits bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380° bis 1460° .

Gesamtsand in % %	Zusatz von Fe_2O_3 in % %, auf sandfreien Phosphorit berechnet					
	3		6		9	
	a	b	a	b	a	b
8,7	—	—	11,28	32,1	7,94	23,3
30	—	—	15,41	60,2	—	—
36	20,53	88,1	22,58	96,2	—	—
42	20,56	97,7	20,44	97,9	19,12	94,6
48	—	—	—	—	17,81	98,4

Temperatur im Gasofen ausgeführt. Die Glühtemperatur wurde dabei wie früher von 1380° bis 1460° in je 5 Minuten um 10° gesteigert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen 33, 34 und 35 zusammengefasst.

Tabelle 34.

Einfluss des hinzugesetzten Al_2O_3 auf die Aufschliessung des Florida-Phosphorits bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380° bis 1460° .

Gesamtsand in % %	Zusatz von Al_2O_3 in % %, auf sandfreien Phosphorit berechnet					
	3		6		9	
	a	b	a	b	a	b
8,7	17,66	49,9	18,89	53,7	19,59	57,5
24	17,45	63,3	—	—	—	—
30	18,14	71,3	12,93	52,5	—	—
36	17,80 } 19,18 }	79,6	14,60	65,7	—	—
42	20,31	96,4	17,69	86,6	12,27	62,0
48	—	—	17,20	94,1	10,94	61,8

Tabelle 35.

Einfluss des hinzugesetzten CaO auf die Aufschliessung des Florida-Phosphorits bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380° bis 1460° .

Gesamtsand in % %	Zusatz von CaO in % %, auf sandfreien Phosphorit berechnet			
	6		9	
	a	b	a	b
8,7	11,06	31,3	14,95	43,8
30	13,39	54,5	—	—
36	14,81	65,7	—	—
42	18,78	91,7	17,34	87,9
48	17,86	97,6	17,00	96,1

Vergleicht man die in den Tabellen 33, 34 und 35 angegebenen Citrallöslichkeiten der erhaltenen Glühphosphate mit den entsprechenden, bei gleichen Sandzusätzen erhaltenen Citrallöslichkeiten in der Tabelle 32, so bemerkt man, dass der Zusatz von Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO die Citrallöslichkeit der Glühphosphate

herabsetzt, ausgenommen der Fall, wo nur 3 bzw. 6% Fe_2O_3 hinzugesetzt waren und die Aufschliessung mit über 30% Sand geschah, wobei die Citrallöslichkeit, ähnlich wie bei der Aufschliessung des estländischen Phosphorits mit bis ca 6% hinzugesetztem Fe_2O_3 , in bemerkenswerter Weise deutlich anstieg.

Da bei der Aufschliessung des Carbonatapatits durch einen Zusatz von Fe_2O_3 nicht eine derartige Erhöhung der Citrallöslichkeit hervorgerufen wurde (s. Tabelle 28), so kann die betreffende Erscheinung bei der Aufschliessung des estländischen wie des Florida-Phosphorits nur durch eine Begünstigung der Verflüchtigung des Fluors erklärt werden.

Vergleicht man die Ergebnisse in den Tabellen 33, 34 und 35 untereinander, so sieht man, dass, bei gleichgrossen Zusätzen dieser Oxyde, der Zusatz von Al_2O_3 am stärksten die Citrallöslichkeit des Glühphosphats herabsetzt.

C. Aufschliessung des Chlorapatits.

1) Charakter des verwendeten Apatits.

Für die nun folgenden Versuche war kein einigermaßen reiner Chlorapatit oder Phosphorit mit Chlorapatitstruktur im Handel zu haben, da diese überhaupt zu den Seltenheiten gehören.

Es wurden aber in dem, von der Firma Merck bezogenen, „norwegischen Apatit“, der in der Hauptmasse ein rötlicher Carbonatapatit mit nur geringem Fluorgehalte (ca 0,5%) ist, einige hellgraue Apatitstücke, die in grösserer Menge Chlor enthielten, gefunden.

Diese hellgrauen Stücke wurden aus der Hauptmasse des Apatits ausgelesen und eine mittlere Probe davon analysiert.

Die Probe enthielt: 40,04% P_2O_5 ; 52,61% CaO ; 4,19% Cl ; 0,81% Al_2O_3 ; 0,19% Fe_2O_3 ; 1,07% in verdünnter HCl nicht Auflösbares (CO_2 wurde nicht bestimmt), und kein Fluor.

Da reiner Chlorapatit ca 7,6% Cl enthalten müsste, so kann dieser Apatit als eine Mischung von Chlor- und Carbonatapatit (wovon der Chlorapatit etwa 55% ausmacht) angesehen werden.

Dieser Apatit (kurz Chlorapatit genannt) wurde bei den folgenden Aufschliessungsversuchen verwendet.

2) Ergebnisse der Aufschliessung des Chlorapatits.

Obwohl der Chlorapatit und die Phosphorite von der dem Chlorapatit entsprechenden Zusammensetzung („Chlorapatitstruk-

tur“) zu den Seltenheiten gehören, ist Chlor in den Apatiten-Phosphoriten in geringerer Menge sehr verbreitet.

Es war deshalb interessant zu untersuchen, ob auch der Chlorapatit nach dieser Methode, durch Glühen mit Sand, aufschliessbar wäre.

Die Aufschliessungen wurden für diesen Zweck mit der Korngrösse 5000— ∞ des Apatit-Sandgemisches ausgeführt. Die Glühversuche wurden im Gasofen und im elektrischen Silitofen bei allmählich gesteigerter Temperatur ausgeführt, indem die Glühtemperatur von 1380° bis 1460° in je 5 Minuten um 10° gesteigert wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 36 zusammengefasst.

Tabelle 36.

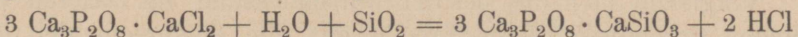
Ergebnisse der Aufschliessung des Chlorapatits bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380° bis 1460°.

Hinzugesetzt Sand in % %	Ergebnisse im Gas- ofen		Ergebnisse im elek- trischen Ofen	
	a	b	a	b
5	36,76	92,9	29,41	74,5
18	32,80	96,2	—	—
30	28,62	98,3	28,75	98,7

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass der Chlorapatit im Gasofen mit allen verwendeten Sandmengen nahezu restlos aufgeschlossen wurde. Die im Gasofen erhaltenen Ergebnisse sind also viel besser als bei der entsprechenden Aufschliessung des Fluorapatits.

Es soll hierbei auch bemerkt werden, dass bei der Aufschliessung des Chlorapatits im Gasofen in den abziehenden Verbrennungsgasen Chlorwasserstoff nachgewiesen werden konnte, und dass in den erhaltenen aufgeschlossenen Phosphaten kein Chlor mehr vorhanden war. Es geht daraus hervor, dass, wie Fluor, auch Chlor bei der Aufschliessung verflüchtigt wird, indem HCl entsteht.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Chlor dabei nach etwa folgender Reaktion verflüchtigt wird:



Vergleicht man die bei der Aufschliessung im elektrischen Ofen erhaltenen Ergebnisse (Tabelle 36) mit den entsprechenden

Ergebnissen in der Tabelle 22, so sieht man, dass die Aufschliessung des Chlorapatits auch im elektrischen Ofen viel günstigere Ergebnisse liefert als die des Fluorapatits.

D) Aufschliessung des Phosphorits von der Weihnachtsinsel.

1) Charakter des verwendeten Phosphorits.

Der mir zur Verfügung stehende Phosphorit von der Weihnachtsinsel bestand aus weissen dichten Stücken von etwa Faustgrösse.

Eine mittlere Probe, die für die folgenden Aufschliessungen verwendet wurde, enthielt: 38,52% P_2O_5 ; 52,87% CaO; 0,66% Fe_2O_3 ; 0,69% Al_2O_3 ; 1,64% F; 0,14% Cl; 0,43% Feuchtigkeit und 0,07% durch verdünnte Salzsäure nicht Auflösbares (CO_2 wurde nicht bestimmt). Ein Phosphorit mit 38,52% P_2O_5 müsste etwa 3,46% F enthalten, wenn die gesamte P_2O_5 desselben darin als Fluorapatit vorhanden wäre.

Da diese Probe des Phosphorits von der Weihnachtsinsel aber nur 1,64% F enthielt, so können darin nur etwa 47% von der gesamten P_2O_5 in dem Fluorapatitmolekül gebunden sein, während die übrigen ca 53% P_2O_5 wohl in dem Anteil stecken, der die Carbonatapatitstruktur haben muss.

Es muss dieser Phosphorit also als etwa zur Hälfte aus Fluorapatit und zur Hälfte aus Carbonatapatit bestehend angesehen werden.

2) Ergebnisse der Aufschliessung des Phosphorits von der Weihnachtsinsel.

Die Aufschliessungsversuche am Phosphorit von der Weihnachtsinsel wurden mit der Korngrösse 5000— ∞ der betreffenden Phosphorit-Sandmischungen bei allmählicher Steigerung der Temperatur im Gasofen und im elektrischen Silitofen ausgeführt.

Die Ergebnisse der Versuche, wo die Glühtemperatur allmählich von 1380° bis 1460° in je 5 Minuten um 10° gesteigert wurde, sind in der Tabelle 37 zusammengefasst.

Vergleicht man die bei der Aufschliessung im Gasofen erhaltenen Ergebnisse dieser Tabelle mit den entsprechenden Ergebnissen der Tabelle 32, so sieht man, dass der Phosphorit von der Weihnachtsinsel, unter sonst gleichen Aufschliessungsbedin-

Tabelle 37.

Ergebnisse der Aufschliessung des Phosphorits von der Weihnachtsinsel bei allmählicher Temperatursteigerung von 1380^o bis 1460^o.

Hinzugesetzt Sand in % %	Ergebnisse im Gas- ofen		Ergebnisse im elek- trischen Ofen	
	a	b	a	b
5	32,89	85,4	20,36	67,1
25	26,36	87,0	—	—
30	27,55	96,9	—	—
36	25,39	98,0	21,45	82,9

ungen, viel besser aufgeschlossen wurde als der Florida-Phosphorit, wo die P_2O_5 restlos im Fluorapatit vorliegt. Der Carbonatapatit wurde aber unter denselben Aufschliessungsbedingungen nahezu restlos aufgeschlossen. Also ersieht man daraus, dass die in der Tabelle 37 angeführten Ergebnisse (im Gasofen aufgeschlossen) zwischen den unter den gleichen Aufschliessungsbedingungen erhaltenen Ergebnissen des Carbonatapatits und des Fluorapatits (= Phosphorits mit Fluorapatitstruktur) liegen, wie dieses schon nach der Zusammensetzung des Phosphorits von der Weihnachtsinsel vorauszusehen war.

Ein Vergleich der Ergebnisse, die bei der Aufschliessung des Phosphorits von der Weihnachtsinsel im elektrischen Silitofen erhalten wurden (Tabelle 37), mit den Ergebnissen in der Tabelle 22 führt zu demselben Schlusse.

Es wurden mit derselben Phosphoritprobe von der Weihnachtsinsel noch einige weitere Versuche ausgeführt, wobei die Glühtemperatur im Gasofen allmählich in je 5 Minuten um 10^o, von 1330^o bis nur 1420^o, gesteigert wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 38 wiedergegeben.

Tabelle 38.

Aufschliessung des Phosphorits von der Weihnachtsinsel.
Temperatur von 1330^o bis 1420^o allmählich gesteigert.

Hinzugesetzt Sand in % %	a	b
30	25,04	88,2
36	24,71	95,4

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass ein Phosphorit von derartigen Zusammensetzung bei Verwendung grösserer Sandmengen (ähnlich wie der Carbonatapatit, siehe Tabelle 27) nicht bei so hoher Temperatur (bei allmählicher Steigerung derselben) geglüht zu werden braucht wie der Fluorapatit (siehe Tabelle 32 und 15), um nahezu restlos aufgeschlossen zu werden.

E. Technische Verwendbarkeit der Glühauflösung.

Wie schon bemerkt, sind die Phosphorite, die in grösserer Menge (etwas über 1%) Chlor enthalten, sehr selten, so dass sie vom technischen Standpunkte aus belanglos sind.

Die Phosphorite können daher, vom technischen Gesichtspunkt aus, etwa in folgende 3 Gruppen eingeteilt werden:

- 1) Die Phosphorite, die etwas über 80% der gesamten P_2O_5 in Form des Fluorapatits enthalten und danach als Phosphorite von Fluorapatitstruktur bezeichnet werden können.
- 2) Die Phosphorite, die etwas über 80% der gesamten P_2O_5 in Form des Carbonatapatits enthalten und daher entsprechend als Phosphorite von Carbonatapatitstruktur bezeichnet werden können.
- 3) Die Phosphorite, die zwischen 20% und 80% Fluor- und Carbonatapatit enthalten und daher Phosphorite von Fluor-Carbonatapatitstruktur genannt werden können.

In die Gruppe 1) gehören der estländische und der Florida-Phosphorit, welche eine nahezu vollständige Fluorapatitstruktur aufweisen.

Auch die Phosphorite mit Carbonatapatitstruktur sind häufig, wie z. B. Podolit, Staffelit u. a.

In die dritte Gruppe gehören die Phosphorite von einer Zusammensetzung wie sie der Phosphorit von der Weihnachtsinsel bietet.

Wie wir gesehen haben, ist von diesen Phosphoritgruppen der Phosphorit mit Carbonatapatitstruktur am leichtesten durch Kieselsäure beim Glühen aufschliessbar, da seine Aufschliessung schon bei ca 1100° beginnt und die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur rasch ansteigt (siehe Fig. 6).

Die industrielle Aufschliessung dieser Phosphoritform könnte in einem beliebigen Glühofen, in dem die Temperatur bis ca 1400° gesteigert werden kann (siehe Tabellen 26 und 27), ausgeführt werden.

Bei welcher Temperatur dabei die Glühung abgebrochen werden kann, um einen nahezu restlosen Aufschluss zu erzielen, das richtet sich selbstverständlich danach, mit welcher Geschwindigkeit die Erhöhung der Temperatur oberhalb 1100° vor sich geht, wieviel Sand verwendet wird, welche Korngrösse Phosphorit und Sand aufweisen u. s. w.

Da es aber umständlich wäre einen zerkleinerten Phosphorit zu brikettieren, so ist es wahrscheinlich, dass auch die Aufschliessung der Phosphorite mit Carbonatapatitstruktur am besten in einem Drehofen, wie beim Zementbrennen, vorzunehmen wäre.

Da Carbonatapatit-Sandgemische bei ca 10% Sand den niedrigsten Schmelzpunkt haben (sie schmelzen bei ca 1410°), und da die sandarme Phosphoritmasse die Ofenwände angreifen würde, so wäre die Aufschliessung wahrscheinlich am besten in einem Drehofen auszuführen, dessen Sinterungszone ein kieselsäurereiches Futter hat, wobei das Phosphorit-Sandgemisch über 10% (z. B. 20 bis 30%) Sand enthalten sollte.

Wie man aus der Tabelle 27 ersieht, kann man in diesem Falle, um einen möglichst vollständigen Aufschluss des Phosphorits zu erzielen, das Glühen schon bei ca 1420° abbrechen.

Die Glühaufschliessung der Phosphorite von Fluorapatitstruktur wurde schon bei dem estländischen Phosphorit besprochen.

Wir sahen dabei, dass die Aufschliessung derartiger Phosphorite wahrscheinlich auch am besten in einem Drehofen (wie beim Zementbrennen), mit kieselsäurereichem Ofenfutter in der Sinterungszone, auszuführen wäre, wobei die durchziehenden Verbrennungsgase und die fortwährende Bewegung der Phosphoritmasse die Verflüchtigung des Fluors begünstigen. Deswegen wäre der aufzuschliessende Phosphorit auch in etwas grobkörniger Form und mit grösserer Sandmenge zu nehmen.

Bei einer solchen Ausführung der Aufschliessung ist zu erwarten, dass auch Phosphorite mit Fluorapatitstruktur restlos aufgeschlossen werden, wenn die Glühtemperatur bis ca 1460° gesteigert wird.

Je nach der Menge des Fluors in den Phosphoriten von Fluor-Carbonatapatitstruktur, sollen dieselben Aufschliessungsbedingungen, wie bei der Aufschliessung der Phosphorite von

Fluorapatitstruktur, mehr oder weniger erfüllt werden, um eine gute Aufschliessung des Phosphorits zu erzielen (siehe auch die Tabellen 37 und 38).

Es soll hierbei bemerkt werden, dass ein besonderer Wert dieser Aufschliessungsmethode der Phosphorite noch darin besteht, dass nach ihr die Phosphorite, die in zu grosser Menge Fe_2O_3 und Al_2O_3 enthalten, um auf Superphosphat verarbeitet zu werden (z. B. 6% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$), verwertet werden könnten, wie wir es bei den in den Tabellen 28, 29 und 33, 34 angegebenen Aufschliessungsversuchen gesehen haben.

Zusammenfassung.

Die Ausführungsform der Aufschliessung der Phosphorite durch Kieselsäure hängt ab von der Apatitform, in der die Phosphorsäure im Phosphorit gebunden ist, so dass man bei derartigen Aufschliessungen zwischen Fluor-, Chlor- und Carbonatapatiten, bzw. zwischen Phosphoriten von Fluor-, Chlor- und Carbonatapatitstruktur unterscheiden muss.

Als Vertreter der Phosphorite mit der Fluorapatitstruktur wurde die Aufschliessbarkeit des estländischen und auch des Florida-Phosphorits untersucht, wobei folgendes beobachtet wurde:

- 1) eine lebhaftere Aufschliessung beginnt bei ca 1370°, und die pro Zeiteinheit aufgeschlossene P_2O_5 -Menge steigt im allgemeinen mit steigender Temperatur;
- 2) bei feingemahlenem Phosphorit (5000—∞) ist die Aufschliessung desto vollständiger, je grössere Sandmengen man zu dem Phosphorit hinzusetzt (bis ca 42% Sand);
- 3) bei grobkörnigem Phosphorit fällt, von etwa 8% Sand angefangen, mit zunehmendem Sandprozentsatz die Aufschliessbarkeit bis 18% Sand, um dann bei weiteren Sandzusätzen wieder anzusteigen;
- 4) bei der Aufschliessung von estländischem Phosphorit mit über 18% Sand hat ersterer in ungemahlenem Zustande eine optimale Korngrösse;
- 5) bei der Aufschliessung mit feingemahlenem Sande (z. B. von der Korngrösse 5000—∞) erhält man bessere Ergebnisse, als bei der Aufschliessung mit einer gleichen Menge grobkörnigen Sandes;
- 6) diese Phosphorite können bei allmählicher Steigerung der Glühtemperatur (etwa wie beim Zementbrennen) bis 1460° (ohne Glühung bei einer konstanten Temperatur) restlos aufgeschlossen werden;

- 7) bei kleineren zur Aufschliessung verwendeten Sandmengen wird die Aufschliessung durch einen Zusatz von ca 6% Fe_2O_3 begünstigt;
- 8) im elektrischen Glühofen sind im allgemeinen ähnliche, aber bedeutend geringere Ergebnisse (d. h. geringere Prozentsätze aufgeschlossener P_2O_5) erzielt worden als im Gasofen (mit innerer Heizung);
- 9) der Zusatz grösserer Mengen CaO (z. B. 17%) zu dem Phosphorit kann durch Anwendung entsprechend grösserer Sandmengen bei der Aufschliessung unschädlich gemacht werden;
- 10) grössere Al_2O_3 - und Fe_2O_3 -Zusätze (über 10%) erschweren die Aufschliessung des Phosphorits sehr;
- 11) der Phosphorit wird in dem Masse aufgeschlossen, wie das Fluor verflüchtigt wird;
- 12) die bei der Aufschliessung entstehende citrallösliche P_2O_5 -Verbindung entspricht etwa der Formel $3 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaSiO}_3$.

Bei der Aufschliessung des Carbonatapatits wurde festgestellt:

- 1) dass seine Aufschliessung durch Kieselsäure schon bei ca 1100° beginnt; die pro Zeiteinheit aufgeschlossene P_2O_5 -Menge steigt, von der genannten Temperatur anfangend, mit steigender Glühtemperatur rasch an;
- 2) dass er restlos aufgeschlossen wurde, wenn man die Glühtemperatur (in je 5 Min. um 10°) allmählich bis zu etwa 1400° steigerte;
- 3) dass (ebenso wie bei der Aufschliessung des Phosphorits mit Fluorapatitstruktur) auch ein grösserer Gehalt von CaO (z. B. 17% CaO) bei der Aufschliessung durch Verwendung grösserer Sandmengen unschädlich gemacht werden kann;
- 4) dass der Zusatz von etwas über 10% Fe_2O_3 oder Al_2O_3 die Aufschliessung des Apatits stark beeinträchtigt; die schädliche Wirkung dieser Oxyde lässt sich durch grösseren Zusatz von Sand nicht beseitigen;
- 5) dass, je nach den Aufschliessungsbedingungen und der zu dem Apatit hinzugesetzten Sandmenge, citrallösliche P_2O_5 -Verbindungen, die den Formeln $3 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaSiO}_3$ und $6 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ entsprechen, entstehen;

- 6) dass die Gaszirkulation bei der Aufschliessung des Carbonatapatits die letztere nicht weiter befördert (wie bei der Aufschliessung des Fluorapatits).

Bei der Aufschliessung eines Apatits, der etwa zur Hälfte aus Carbonatapatit und zur Hälfte aus Chlorapatit bestand, wurde nachgewiesen, dass diese Aufschliessung sowohl im Gasofen wie im elektrischen Silitofen leichter durchführbar ist, als die Aufschliessung des Phosphorits mit Fluorapatitstruktur.

Die mit Winterroggen ausgeführten Vegetationsversuche zeigten, dass die Phosphorsäure des mit Kieselsäure durch Glühen aufgeschlossenen estländischen Phosphorits etwa in zweimal grösserer Menge durch Roggenkeimlinge aufgenommen werden war, als die des Thomasmehls.

Literaturverzeichnis.

1) Glühaufschliessungsmethode der Phosphorite des „Vereins der chemischen Fabriken Rhenania A/G“:

F. P. (französisches Patent) Nr. 2274/1913, referiert C 21 IV 1001.

E. P. (englisches Patent) Nr. 235.860 und 237.875, referiert C 26 I 1023.

E. P. Nr. 242.512, referiert C 26 I 1698.

F. P. Nr. 598.203, referiert C 26 I 2139.

D. R. P. (deutsches Reichspatent) Kl. 16 Nr. 401.843, referiert C 24 II 2608.

Chem. Zeitung 44, 738: Zusammensetzung der Rhenaniaphosphate, ref. C 20 IV 676.

Dr. A. Messerschmidt, Das Rhenaniaphosphat, Zeitschr. f. angew. Chem. 35, 294 und 537.

2) C. Schmidt, Agrikulturchemische Untersuchungen. Liv-Estländische Jahrbücher der Landwirtschaft 14, 169—173.

3) A. Kupffer, Über die chemische Constitution baltisch-silurischer Schichten. Archiv der Naturkunde Liv-, Est- und Kurlands 1870.

4) A. Mickwitz, Über die Brachiopodengattung *Obolus* Eichwald. Zapiski Imperatorskoj Akademii Nauk 1896, S. 102.

5) Dr. M. v. Wrangell, Ein estländischer Rohphosphat. Versuchs-Station 1920, Heft 1.

6) Dr. M. v. Wrangell, Phosphorsäureaufnahme und Bodenreaktion. Berlin 1920.

7) A. Öpik, Der estländische Obolenphosphorit. Manuskript. Estländisches Handelsministerium.

8) Agr. A. Ümarik, Eesti fosforiit. Agronomiam 1921, Nr. 1.

9) Agr. Liideman, Eesti ja Vjatka fosforiitide võrdluskatse. Agronomiam 1924, Nr. 12.

10) Neubauer, Die Nährstoffaufnahme der Keimpflanzen. Lemmermanns Zeitschr. f. Pflanzenernährung und Düngung 1923, S. 330—362.

11) E. Bourbon, Phosphorsäure und Kalk. Zeitschr. f. angew. Chem. 40 (1927), 1581.

12) Einige weitere Glühaufschliessungsmethoden der Phosphorite sind behandelt in:

D. R. P. Kl. 16 Nr. 114.482, referiert in C 00 II 1094.

D. R. P. Kl. 16 Nr. 137.345, referiert in C 06 I 1308.

D. R. P. Kl. 16 Nr. 224.077, referiert in C 10 II 520.

D. R. P. Kl. 16 Nr. 234.491, referiert in C 11 II 319.

D. R. P. Kl. 16 Nr. 258.790, referiert in C 13 I 1482.

D. R. P. Kl. 16 Nr. 270.329, referiert in C 14 I 930.

D. R. P. Kl. 16 Nr. 282.461, referiert in C 15 I 585.

D. R. P. Kl. 16 Nr. 321.776, referiert in C 20 IV 283, siehe auch dazu Giorn. chim. ind. 2, 8—9, referiert in C 20 IV 84.

A. P. (amerikanisches Patent) Nr. 1 435.571, referiert C 23 IV 195.

A. P. Nr. 396.975, referiert C 24 I 235.

E. W. Guernsey and Y. Yee, The preparation and chemical nature of calcined phosphate. Industrial a. Engin. Chem. 16, 228.

E. P. Nr. 536.605, referiert in C 24 I 442.

D. R. P. Kl. 16 Nr. 317.919, referiert in C 20 II 448.

F. P. Nr. 600.734, referiert in C 26 I 2736.

A. P. Nr. 589.197, Nr. 588.266, Nr. 721.489, Nr. 1.120.917.

Verzeichnis der Tabellen.

I. Aufschliessung des estländischen Phosphorits.

1. Löslichkeit der Phosphorite in 2%-ger Citronensäure	9
2. Ergebnisse der Vorversuche	11
3. Ergebnisse bei verschiedener Glühtemperatur und -dauer	18
4. Ergebnisse mit der Feinheitfraktion 900—5000	20
5. Ergebnisse der parallelen Aufschliessungsversuche der Feinheitfraktionen 5000—∞ und 900—5000	22
6. Einfluss der hinzugesetzten Sandmenge auf die Aufschliessung der Feinheitfraktion 900—5000	24
7. Einfluss der hinzugesetzten Sandmenge auf die Aufschliessung der Feinheitfraktion 5000—∞	26
8. Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitfraktion 5000—∞ mit hinzugesetztem Sande von der Korngrösse 900—5000	27
9. Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitfraktion 900—5000 mit hinzugesetztem Sande von der Korngrösse 5000—∞	28
10. Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitfraktionen 2500—5000 und 5000—10.000	29
11. Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitfraktion 100—225 mit Sand von der Korngrösse 900—5000	30
12. Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitfraktion 4—225 mit Sand von der Korngrösse 900—5000	31
13. Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitfraktion 5000—∞ bei 15 Minuten langer Glühdauer	32
14. Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitfraktion 900—5000 bei 15 Minuten langer Glühdauer	33
15. Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur mit der Feinheitfraktion 5000—∞	34
16. Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur mit der Feinheitfraktion 4—225	34
17. Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitfraktion 4—225 mit Sand von der Korngrösse 5000—∞ bei allmählich gesteigerter Temperatur	35
18. Ergebnisse der Aufschliessung der Feinheitfraktion 4—225 bei allmählicher Temperatursteigerung in je 5 Min. um 20°	36
19. Einfluss des hinzugesetzten Fe ₂ O ₃	37
20. Citrallöslichkeit als Funktion der Korngrösse	38

21. Citratlöslichkeit als Funktion der Korngrösse	39
22. Ergebnisse der Aufschliessung im elektrischen Ofen	40
23. Einfluss der Glühtemperatur im elektrischen Ofen	41
24. Ergebnisse der Vegetationsversuche	49

II. Aufschliessung einiger ausländischer Phosphorite bzw. Apatite.

25. Einfluss der Sandmenge auf die Aufschliessung des Carbonatapatits .	50
26. Abhängigkeit der Citratlöslichkeit von der Glühtemperatur	51
27. Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur	53
28. Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3	54
29. Einfluss des hinzugesetzten Al_2O_3	55
30. Einfluss des hinzugesetzten CaO	55
31. Ergebnisse bei geringeren Sandzusätzen	58
32. Ergebnisse der Aufschliessung des Florida-Phosphorits	61
33. Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3 auf die Aufschliessung d. Flor.-Phosph.	62
34. Einfluss des hinzugesetzten Al_2O_3 auf die Aufschliessung d. Flor.-Phosph.	63
35. Einfluss des hinzugesetzten CaO auf die Aufschliessung d. Flor.-Phosph.	63
36. Ergebnisse der Aufschliessung des Chlorapatits	65
37. Ergebnisse der Aufschliessung des Phosphorits von der Weihnachtsinsel	67
38. Aufschliessung des Phosphorits von der Weihnachtsinsel. Temperatur von 1330^0 bis 1420^0 allmählich gesteigert	67

Inhalt.

Vorwort	3
-------------------	---

I. Aufschliessung des estländischen Phosphorits.

1) Charakter des estländischen Phosphorits	5
2) Vorkommen des estländischen Phosphorits	6
3) Landwirtschaftliche Verwendung des estländischen Phosphorits	7
4) Vorversuche	10
5) Glühofen. Temperaturmessung	12
6) Analytische Untersuchungsmethoden	16
7) Ermittlung der optimalen Aufschliessungsbedingungen	17
8) Einfluss der Sandmenge	23
9) Einfluss der Korngrösse des Sandes	27
10) Einfluss der Korngrösse des Phosphorits	28
11) Abhängigkeit der Citrallöslichkeit von der Glühdauer	32
12) Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur	33
13) Einfluss des hinzugesetzten Fe_2O_3	36
14) Citral- und Citratlöslichkeit des erhaltenen Produktes als Funktion seiner Korngrösse	38
15) Aufschliessung im elektrischen Ofen	39
16) Bei der Aufschliessung vor sich gehende Reaktionen	41
17) Sinterungsgrad. Verglasungstemperatur	43
18) Einige Folgerungen	44
19) Technische Verwendbarkeit der Methode	46
20) Vegetationsversuche	47

II. Aufschliessung einiger ausländischer Phosphorite bzw. Apatite.

A. Aufschliessung des Carbonatapatits.

1) Charakter des verwendeten Apatits	49
2) Einfluss der Sandmenge auf die Aufschliessung	50
3) Abhängigkeit der Citrallöslichkeit von der Glühtemperatur	51
4) Ergebnisse bei allmählich gesteigerter Temperatur	52
5) Einflüsse der hinzugesetzten Oxyde Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO	54
6) Charakter der citrallöslichen P_2O_5 -Verbindungen	56

B. Aufschliessung des Florida-Phosphorits.

1) Charakter des verwendeten Florida-Phosphorits	60
2) Ergebnisse der Aufschliessung des Florida-Phosphorits	60
3) Einfluss der hinzugesetzten Oxyde Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO	62

C. Aufschliessung des Chlorapatits.

- | | |
|---|----|
| 1) Charakter des verwendeten Apatits | 64 |
| 2) Ergebnisse der Aufschliessung des Chlorapatits | 64 |

D. Aufschliessung des Phosphorits von der
Weihnachtsinsel.

- | | |
|--|----|
| 1) Charakter des verwendeten Phosphorits | 66 |
| 2) Ergebnisse der Aufschliessung des Phosphorits von der Weihnachtsinsel | 66 |

E. Technische Verwendbarkeit der Glühauf-
schliessung.

68

Zusammenfassung	71
Literaturverzeichnis	74
Verzeichnis der Tabellen	76
