

**Abteilung Salz und Säure**

Betreff: Ueber die Neutralisation von Superphosphat  
und dessen Verwendung für die Herstellung von  
Mischdünger.

8505  
Klasse  
Abteilung  
Nr.

Patent:

Bericht der Herren Dr. ing. O. Balz  
Dr. W. Wagner  
vom 11. August 1930.

Gesehen vom Abteilungsvorstand

„ von der Direktion

Zirkuliert in folgenden

Abteilungen

Herrn

9097 DIN A 4 12. 28.

Empfänger	Eingang	Weiter	Unterschrift
Dr. K. Hochschwender			<i>K. Hochschwender</i>

Aufzubewahren im Archiv der

Eingegangen beim Archivar

Laufende Nr. des Archivs

Ueber die Neutralisation von Superphosphat und  
 dessen Verwendung zur Herstellung von Mischdüngern.  
 -----

## I.

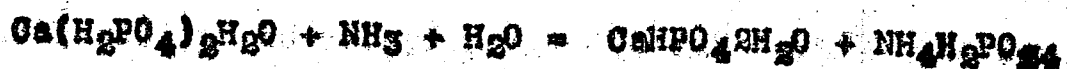
Bei der Behandlung von Rohphosphat mit Schwefelsäure gemäß der Gleichung :



bildet sich ein aus Monocalciumphosphat, Gips und Wasser bestehendes Gemisch, welches im Handel mit dem Namen Superphosphat bezeichnet wird.

Nun enthalten aber die Ausgangsstoffe ausser Tricalciumphosphat noch  $\text{CaCO}_3$ , Eisen, Tonerde und sonstige Basen, die alle zur Ueberführung in Sulfate Säure verbrauchen, weshalb zur vollständigen Umwandlung von Rohphosphat in Superphosphat eine grössere Menge Schwefelsäure erforderlich ist, als sie in obiger Gleichung entspricht. Es muss ferner die Bemessung der Schwefelsäuremenge derartig gewählt werden, dass der fertige Mineräldünger noch freie Säure enthält, um eine möglichst vollständige Aufschliessung des Rohphosphats zu bewirken. So hat das in Deutschland hergestellte Superphosphat nach guter Ablagerung einen Gehalt von etwa 4 - 5 % freie Säure ( auf  $\text{P}_2\text{O}_5$  bezogen ) .

Die sauren Eigenschaften des Superphosphates können in einfacher Weise durch Behandlung mit Ammoniak bis zu jedem beliebigen Grade verringert werden, wobei zuerst die Neutralisation der freien Säure erfolgt und alsdann eine Umwandlung des Monocalciumphosphates zu Präzipitat und Monoammonphosphat nach folgender Gleichung stattfindet :



In Amerika wird Superphosphat bereits in einer grossen Anzahl von Fertilizer Fabriken mit Ammoniak neutralisiert, da diese Art der Stickstoffbindung nur geringfügige Kosten verursacht. Die Arbeitsweise ist hierbei derart, dass Ammoniakwasser mit einem Gehalt von etwa 25 %  $\text{NH}_3$  zur Neutralisation des Superphosphates angewendet wird. Diese Methode liefert jedoch, wie durch Versuche festgestellt wurde, Produkte, bei denen ein grosser Teil der vorliegenden Phosphorsäure in citratlösliche Form übergeht. Auch ist dieses Verfahren der Behandlung von Superphosphat mit Ammoniakwasser ziemlich umständlich, weshalb im folgenden die Neutralisation des Superphosphates mit gasförmigem Ammoniak einer eingehenden Prüfung unterzogen wurde.

## II.

### Neutralisation von Superphosphat mit Ammoniak-Gas

Eine Reihe von Neutralisations-Versuchen aus normalem Superphosphat mit Ammoniakgas wurde durchgeführt, um die Stickstoffaufnahme auf Geschwindigkeit und Menge zu prüfen und um die dabei entstehenden Produkte einer genaueren Untersuchung zu unterziehen.

Als Ausgangsmaterial wurde zunächst ein Salz mit folgenden Werten verwendet :

Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$	citratl. $\text{P}_2\text{O}_5$	wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{H}_2\text{O}$	Acidität $\text{P}_2\text{O}_5$
18.57 %	18.25 %	17.72 %	12.34 %	3.72 %

Werden 1 g dieses Salzes in Wasser gelöst, so sind zu seiner Neutralisation bis Methylorange  $4.5 \text{ cm}^3 \text{ NaOH} \frac{n}{5}$  und  $15 \text{ cm}^3 \text{ NaOH} \frac{n}{5}$  von Methylorange bis Phenolphthalein notwendig.

Das Superphosphat soll zur Neutralisation mit Ammoniak in möglichst einheitlicher und feiner Form vorliegen, damit ein gleichmässiges und vollkommen durchneutralisiertes Produkt entsteht.

In einer kleinen Drehtrommel wurden 2 kg. dieses Produktes mit einem aus 10 Vol.-%  $\text{NH}_3$  und 90 Vol.-% Luft bestehenden Gasgemisch so lange behandelt bis das Salz gerade methylo-rangenneutral war, was in etwa 8 Minuten eintrat.

Die Analyse des Produktes ergab folgende Werte :

$\text{N}_2$	Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$	citratl. $\text{P}_2\text{O}_5$	wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{H}_2\text{O}$
1.21 %	18.40 %	17.90 %	14.70 %	11.0 %
	97.6 %			
	80.0 %			

Man erkennt, dass das Verhältnis von citratlöslichem  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$  konstant geblieben ist; dagegen hat die Wasserlöslichkeit gegenüber dem nicht neutralisierten Produkt um etwa 15 % abgenommen. Ebenso ist der Feuchtigkeitsgehalt des neutralisierten Produktes etwa 1 % tiefer als im Ausgangsmaterial.

Wird nun über Superphosphat so lange Ammoniakgas geleitet bis 1 g des in Wasser gelösten Salzes noch 7 - 8  $\text{cm}^3$   $\text{NaOH}$  bis Phenolphthalein verbraucht, so hat das Produkt folgende Zusammensetzung :

$\text{N}_2$	Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$	citratl. $\text{P}_2\text{O}_5$	wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{H}_2\text{O}$
2.10 %	18.00 %	17.78 %	11.10 %	9.39 %
	98.0 %			
	54.80 %			

Man sieht, dass die grössere Stickstoffaufnahme die Citratlöslichkeit des Produktes nicht beeinflusst hat ; dagegen ist der

Wert für den wasserlöslichen Anteil weiterhin gefallen ; Ebenso hat die Feuchtigkeit um etwa 1.6 % abgenommen.

Wenn die Behandlung des oben angegebenen Superphosphats mit dem Ammoniakgas - Luftgemisch - fortgesetzt wird, bis 1 g des in Wasser gelösten Salzes noch 4 cm<sup>3</sup> NaOH<sup>n</sup> bis Phenolphthalein verbraucht, entsteht ein Produkt mit folgenden Werten :

N <sub>2</sub>	Gesamt-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	citratl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	wasserl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O
4.05 %	17.94 %	17.54 %	5.34 %	7.20 %
	97.9 %			
	29.8 %			

Die Analyse zeigt, dass infolge der Stickstoffaufnahme der Wert an Gesamt- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im neutralisierten Produkt um etwa 0.6 % tiefer liegt als im Ausgangsmaterial ; jedoch trotz des höheren Stickstoffgehaltes ist die Citratlöslichkeit des Produktes vollkommen erhalten geblieben. Die Wasserlöslichkeit hat dagegen weiterhin abgenommen, weil eben mit fortschreitender Neutralisation sich immer mehr Monocalciumphosphat in Präzipitat umwandelt. Neutralisiertes Superphosphat, das einen Gehalt von etwa 4 % Stickstoff besitzt, enthält noch etwa 30% der vorhandenen Phosphorsäure in wasserlöslicher Form.

Der Feuchtigkeitsgehalt des bis 4 cm<sup>3</sup> vor Phenolphthalein mit Ammoniak behandelten Superphosphates liegt infolge der bei der Neutralisation auftretenden Wärme um etwa 5 % niedriger als im normalen Produkt.

Die Zeit der Ammoniakbehandlung, die notwendig ist, bis Superphosphat etwa 4 % Stickstoff aufgenommen hat, betrug bei diesen Versuchen ungefähr 25 - 30 Minuten.

Im Folgenden sind nun einige Versuche angegeben, welche die Ergebnisse zeigen, wenn Superphosphat mit einem Gasgemisch

wechselnder Ammoniakkonzentration behandelt wird.

Versuch I

Superphosphat wurde mit einem 10 Vol.-% Ammoniak enthaltenden Gasgemisch behandelt.

Analyse des erhaltenen Produktes :

$N_2$	Gesamt- $P_2O_5$	citratl. $P_2O_5$
4.08 %	17.50 %	16.95 %
	97.0 %	

Versuch II

Superphosphat wurde mit einem 30 Vol.-% Ammoniak enthaltenden Gasgemisch behandelt.

Analyse des erhaltenen Produktes :

$N_2$	Gesamt- $P_2O_5$	citratl. $P_2O_5$
4.10 %	17.46 %	16.92 %
	97.0 %	

Versuch III

Superphosphat wurde mit einem 50 Vol.-% Ammoniak enthaltenden Gasgemisch behandelt.

Analyse des erhaltenen Produktes :

$N_2$	Gesamt- $P_2O_5$	citratl. $P_2O_5$
4.12 %	17.30 %	16.90 %
	96.8 %	

Versuch IV

Superphosphat wurde mit einem 70 Vol.-% Ammoniak enthaltenden Gasgemisch behandelt.

Analyse des erhaltenen Produktes :

$N_2$	Gesamt- $P_2O_5$	citratl. $P_2O_5$
4.08 %	17.35 %	16.78 %
	96.8 %	

Versuch V

Superphosphat wurde mit einem reinen Ammoniak behandelt.

Analyse des erhaltenen Produktes :

N <sub>2</sub>	Gesamt-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	citratl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
4.46 %	17.50 %	16.30 %
	93.5 %	

Die Versuche zeigen, dass das zur Neutralisation verwendete Gasgemisch bis zu 50 Vol.-% Ammoniak enthalten kann, ohne dass ein Rückgang der citratlöslichen Phosphorsäure erfolgt. Bei Verwendung von konzentrierterem Ammoniak-Luftgemisch findet zu einem geringeren Teile die Bildung von unlöslichem Tricalciumphosphat statt.

Bei der Neutralisation von Superphosphat mit Ammoniakgas sind somit folgende Punkte zu beachten :

- 1.) Die Neutralisation kann mit einem Ammoniakgas - Luftgemisch - erfolgen, dessen Gehalt an NH<sub>3</sub> maximal 50 Vol.-% beträgt.
- 2.) Das Superphosphat muss etwa 25 - 30 Minuten mit dem ammoniakhaltigen Gasgemisch in Berührung sein, wenn das Produkt etwa 4 % Stickstoff aufnehmen soll.
- 3.) Die Neutralisation geschieht am zweckmässigsten in einer Drehtrommel, wobei das Ammoniakgas im Gegenstrom über Superphosphat geleitet wird.

Auf Grund dieser Richtlinien wurden Versuche in größerem Maßstabe durchgeführt.

In einer Drehtrommel, deren Umdrehungszahl so eingestellt war, dass die Durchlaufgeschwindigkeit des Salzes etwa 30 Minuten

betrug, wurden über 400 kg. Superphosphat pro Stunde die entsprechende Menge eines Gasgemisch<sup>e</sup>s aus 30 Vol.-%  $\text{NH}_3$  und 70 Vol.-% Luft geführt.

Die Analyse des frischen Superphosphates war :

Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$	citratl. $\text{P}_2\text{O}_5$	wasserl. $\text{P}_2\text{O}_5$	Acidität
18.90 %	18.10 %	17.90 %	8.11 %
97.5 %			
98.5 %			

Nachdem das Superphosphat einmal durch die Trommel gelaufen war, hatte das Produkt folgende Werte :

$\text{N}_2$	Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$	citratl. $\text{P}_2\text{O}_5$
4.01 %	18.10 %	17.68 %
	97.8 %	

Man erkennt, dass das Verhältnis von citratlöslichem  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu Gesamt  $\text{P}_2\text{O}_5$  in dem neutralisierten Produkt den gleichen Wert besitzt, wie in dem angewandten frischen Superphosphat.

Das in die Trommel zur Neutralisation eingeführte Ammoniakgas wurde vom Superphosphat restlos absorbiert ; es konnte in der Abzugsleitung am Ausgang des Drehrohrofens weder durch Geruch noch durch Gasproben entweichendes Ammoniak festgestellt werden. Diese Art der Neutralisation von Superphosphat mit gasförmigem Ammoniak ist somit äusserst einfach, erfolgt ohne jede Verluste und ist insofern absolut zuverlässig, als stets Produkte erhalten werden, deren Citratlöslichkeit genau so gross ist, wie im Ausgangsmaterial.

Die Verwendung von Ammoniakwasser hat gewisse Nachteile, insbesondere für die Gewinnung von Produkten mit hoher Citratlöslichkeit, weil infolge der hohen Ammoniakkonzentration im Ammoniakwasser und infolge der Anwesenheit des Wassers sich in



der flüssigen Phase leicht gefälltes Tricalciumphosphat bildet. So wurde bei der Neutralisation von Superphosphat mit 18% Gesamt  $P_2O_5$  und 3.5 % freiem  $P_2O_5$  mit 5.2 %  $NH_3$  = 20.8 Teile 25%iges Ammoniakwasser ein Produkt folgender Zusammensetzung erhalten :

Feuchtigkeit :	$N_2$	Gesamt- $P_2O_5$	citratl. $P_2O_5$	wasserl. $P_2O_5$
13.66 %	3.95 %	18.00 %	13.40 %	6.30 %
		74.8 %		

Man erkennt, dass schon während der Behandlung mit Ammoniakwasser, also schon während der Stickstoffbindung ein beträchtlicher Teil des im frischen Superphosphat vorhandenen Calciummonophosphates in citratunlösliche Form übergeführt wird. Demgegenüber haben die oben angegebenen Analysen gezeigt, dass bei der Neutralisation von Superphosphat mit Ammoniakgas keine Veränderungen der im Ausgangsmaterial vorhandenen Citratlöslichkeit eintritt.

Ferner zeigen die zuletzt angegebenen Werte, dass das durch Behandlung von Superphosphat mit Ammoniakwasser erhaltene Produkt einen wesentlich höheren Feuchtigkeitsgehalt besitzt als jenes, welches sich bei der Neutralisation mit Ammoniakgas bildet.

Verwendung von neutralisiertem Superphosphat  
zur Herstellung von Mischdüngern.

\*\*\*\*\*

Das neutralisierte Superphosphat wurde nun zur Fabrikation von Nitrophoska-Mischungen mit verschiedenem Nährstoffverhältnis der Düngekomponenten verwendet.

Bei der Herstellung von Nitrophoska aus neutralisiertem Superphosphat, Ammonsulfat und Kaliumchlorid ist zur Erzielung eines homogenen Mischdüngers notwendig, dass die einzelnen Salze in möglichst feiner Form vorliegen. Es hat sich gezeigt, dass die Absiebung der drei zur Nitrophoskaherstellung benützten Salze auf etwa 1 - 1.5 mm ausreichend ist.

Der Rückstand, der beim Versieben des neutralisierten Superphosphates anfällt, kann in einer geeigneten Mühle z.B. in einem Desintegrator, zerkleinert werden. Es ergab sich nämlich, dass frisches Superphosphat infolge seines hohen Wassergehaltes und infolge der beim Mahlen auftretenden Reibung grosse Neigung zum Schmieren besitzt und deshalb leicht an den Stäben des Mahlkorbcs festbackt. Dieser Missstand wurde auch nicht dadurch beseitigt, dass das Superphosphat erst nach dem Misch mit Ammonsulfat und Kaliumchlorid in den Desintegrator gegeben wurde. Es ist deshalb vorteilhafter Superphosphat erst wenigstens teilweise zu neutralisieren, abzusieben und dann den Rückstand zu zerkleinern, weil der Feuchtigkeitsgehalt des stickstoffhaltigen Produktes etwa 4 - 5 % tiefer liegt wie im stickstofffreien Salz.

In der Tabelle I ist die Zusammensetzung von vier Nitrophoskaförmen und die Analysenwerte der trockenmischungen angegeben. Die angeführten einzelnen Mischdünger wurden so hergestellt

dass die verschiedenen Salze, wie neutralisiertes Superphosphat, Ammonsulfat und Kaliumchlorid nach ihrer Abriebung in den jeweils bezeichneten Verhältnis lose gemischt wurden.

Das verwendete Kaliumchlorid hatte einen Gehalt von 57%  $K_2O$ . Bei Benutzung von Kaliumchlorid mit 59%  $K_2O$  liegen die Werte der einzelnen Produkte nur um etwa 1/10% - 2/10% tiefer, da der prozentuale Anteil an Kalisalz bei den Mischungen verhältnismässig gering ist.

Tabelle I ( Trockenmischungen )

Bezeichnung + Zusammensetzung :	$N_2$ %	Ges.- $P_2O_5$ %	citratl. $P_2O_5$ %	wasserl. $P_2O_5$ %	$K_2O$ %	$H_2O$ %
<b>Nitrophoska 1 : 2 : 1</b>						
0 Tle. Superph. neut.	= 72.4%					
9 " Ammonsulfat	= 16.6%					
2 " KCl (57%)	= 11.0%	6.30	12.40	12.00	4.33	6.20 4.70
1 Tle.	= 100.0%		96.8%			
<b>Nitrophoska 2 : 3 : 1</b>						
0 Tle. Superph. neut.	= 68.5%					
1 " Ammonsulfat	= 24.6%					
2 " KCl (57%)	= 7.1%	7.60	11.91	11.43	4.47	3.92 4.46
1 Tle.	= 100.0%		96.8%			
<b>Nitrophoska 3 : 4 : 1</b>						
0 Tle. Superph. neut.	= 66.2%					
7 " Ammonsulfat	= 23.8%					
6 " KCl (57%)	= 5.0%	8.90	11.65	11.35	3.80	2.80 4.32
3 Tle.	= 100.0%		97.4%			
<b>Nitrophoska 4 : 5 : 3</b>						
0 Tle. Superph. neut.	= 60.3%					
7 " Ammonsulfat	= 23.7%					
3 " KCl (57%)	= 11.0%	8.60	10.77	10.40	4.28	6.40 3.84
0 Tle.	= 100.0%		96.6%			

Zur Erzielung einer grösseren Homogenität, als sie der durch einfaches Mischen der trockenen Komponenten gewonnene Mischdünger besitzt, wurde Nitrophoska mit soviel Wasser bzw. Dampf angefeuchtet, dass das Produkt einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 8 - 10 % hatte, worauf es bei 60° getrocknet wurde. Auf diese Weise wird ein körniges, einheitliches Mischsalz erhalten bei dem die einzelnen Ammonsulfat- und Kaliumchloridkriställchen sich nicht mehr erkennen lassen.

In der Tabelle II sind die Analyseergebnisse von derartig hergestellten Nitrophoska-Mischungen eingetragen.

Tabelle II ( getrocknete Mischungen )

Bezeichnung :	N <sub>2</sub> %	Gesamt- P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	citratl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	wasserl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	K <sub>2</sub> O %
Nitrophoska 1 : 2 : 1	6.32	12.68	12.30	4.50	6.30
		97.2 %			
Nitrophoska 2 : 3 : 1	7.94	12.05	11.60	5.14	4.00
		96.4 %			
trophoska 3 : 4 : 1	9.00	11.95	11.50	4.74	3.00
		96.4 %			
Nitrophoska 4 : 5 : 3	8.90	10.95	10.62	4.40	3.70
		97.2 %			

Ein Vergleich von Tabelle I und II zeigt, dass durch das Anfeuchten und durch das Trocknen der einzelnen Mischungen das Verhältnis von citratlöslichem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu Gesamt P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> keine Veränderung erfährt.

### Einfluss der Feuchtigkeit auf die Citratlöslichkeit.

Es wurden 1000 g Nitrophoska 1 : 2 : 1, die 4,8 % H<sub>2</sub>O als Feuchtigkeit enthielten mit 52 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt, sodass also das Salz 10% mechanische Feuchtigkeit hatte. Nach dem Trocknen bei 60° C hatte das Produkt folgende Werte :

N <sub>2</sub> %	Gesamt-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	citratl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	wasserl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %
6.78	12.73	12.45	4.85
	97.6 %		

Jetzt wurde das gleiche Nitrophoska mit soviel Wasser versetzt, dass das Salz einen Gehalt von 15 % H<sub>2</sub>O besaß. Analyse nach dem Trocknen bei 60° C :

N <sub>2</sub> %	Gesamt-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	citratl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %
6.58	12.65	12.38
	97.7 %	

Nitrophoska mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 20 % hatte nach dem Trocknen bei 60° C folgende Werte :

N <sub>2</sub> %	Gesamt-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	citratl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %
6.33	12.25	12.05
	98.2 %	

Diese Versuche zeigen hiernit, dass die Citratlöslichkeit der Produkte nicht beeinflusst wird durch den Grad der Feuchtigkeit, den die Mischdünger vor und während des Trocknens besitzen.

### Einfluss der Trocknungs - Temperatur.

Von Bedeutung für die Citratlöslichkeit der Nitrophoskamischungen ist die Temperatur, bei der die feuchten, etwa 10 % Wasser enthaltenden Produkte getrocknet werden, wie aus der nächsten Tabelle III ersichtlich ist.

T a b e l l e III

<u>Nicht getrocknet :</u>		<u>Trocknungstemperatur :</u>					
		60°		80°		100°	
Gesamt- P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	citratl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	Gesamt- P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	citratl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	Gesamt- P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	citratl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	Gesamt- P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	citratl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %
12.85	12.35	13.30	12.78	13.30	12.40	13.30	12.35
96.0 %		96.1 %		93.2 %		93.1 %	

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, dass ein Rückgang der Citratlöslichkeit erfolgt, wenn die Trocknungstemperatur über 60° C liegt.

Die Abnahme des Wertes um etwa 3.0 % für den citratlöslichen Anteil des Produktes wurde erhalten, nachdem die Mischung etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde einer Temperatur von 80° oder 100° C ausgesetzt war.

### Lagerversuche und Hygrokopizitätsbestimmungen.

Es wurden Lagerversuche sowohl mit dem neutralisierten Superphosphat als auch mit den einzelnen Nitrophoskamischungen durchgeführt, um einerseits ihre physikalischen Eigenschaften zu prüfen und andererseits zu untersuchen, ob während der Aufbewahrungszeit chemische Veränderungen eintreten.

Es wurden zu diesem Zwecke die verschiedenen Mischungen in einfachen Säckchen im offenen Raume zur Aufbewahrung gebracht.

Dabei ergab sich, dass nach einer erstmaligen Lagerung von 24 Tagen die Produkte noch gänzlich trocken waren und keinerlei Erhärtungserscheinungen aufgetreten waren. Ebenso hatte, wie die Tabelle IV zeigt, die Citratlöslichkeit sowohl der Trockenmischungen als auch der zuerst angefeuchteten und dann bei 60° getrockneten Produkte während der Lagerung keine Veränderung erlitten.

Die gleichen Produkte wurden nun zum zweiten Male einer längeren Aufbewahrung unterzogen, wobei sich nach einer Gesamtlagerungszeit von 74 Tagen die in Tabelle IV eingetragenen Analysenwerte ergaben.

Die Zusammenstellung lässt erkennen, dass die Citratlöslichkeit des neutralisierten Superphosphates und der durch loses Mischen der einzelnen Komponenten hergestellten Nitrophoskaformen auch während der zweiten Lagerung keine Veränderung erfahren hat. Es liegt zwar bei den Trockenmischungen 1 : 2 : 1 und 2 : 3 : 1 das Verhältnis von citratlöslichem  $P_2O_5$  zu Gesamt- $P_2O_5$  um etwa 1 % niedriger als in den Ausgangswerten, aber diese Abnahme befindet sich innerhalb der analytischen Fehlergrenze; denn bei absolut gleichen Verhältniszahlen von citratlöslichem  $P_2O_5$  und Gesamt- $P_2O_5$  in der ersten und späteren Analyse müsste der Betrag an citratlöslichem  $P_2O_5$  in der letzten Spalte der Tabelle nur um etwa 1/10 % - etwa 1/120 der Gesamt- $P_2O_5$  höher liegen wie der tatsächlich festgestellte Wert.

Bei den angefeuchteten und getrockneten Nitrophoska-mischungen war nach der zweiten Aufbewahrungszeit eine geringe Abnahme in ihrer Citratlöslichkeit eingetreten. So war das Verhältnis von citratlöslichem  $P_2O_5$  zu Gesamt- $P_2O_5$  bei der Mischung 1 : 2 : 1 von 91.6 % auf 88.5 % und bei der Mischung 2 : 3 : 1 von 92.1 % auf 88.4 % gefallen.

Der Rückgang der Citratlöslichkeit bei diesen beiden Marken ist geringfügig und kann zum Teil auch auf kleine Analysenfehler in der Gesamt -  $P_2O_5$  zurückzuführen sein.

Diese Lagerversuche werden fortgesetzt um zu beobachten, ob die Citratlöslichkeit der angefeuchteten und getrockneten Nitrophoskamischungen bei der Aufbewahrung weiteren Veränderungen unterliegt.

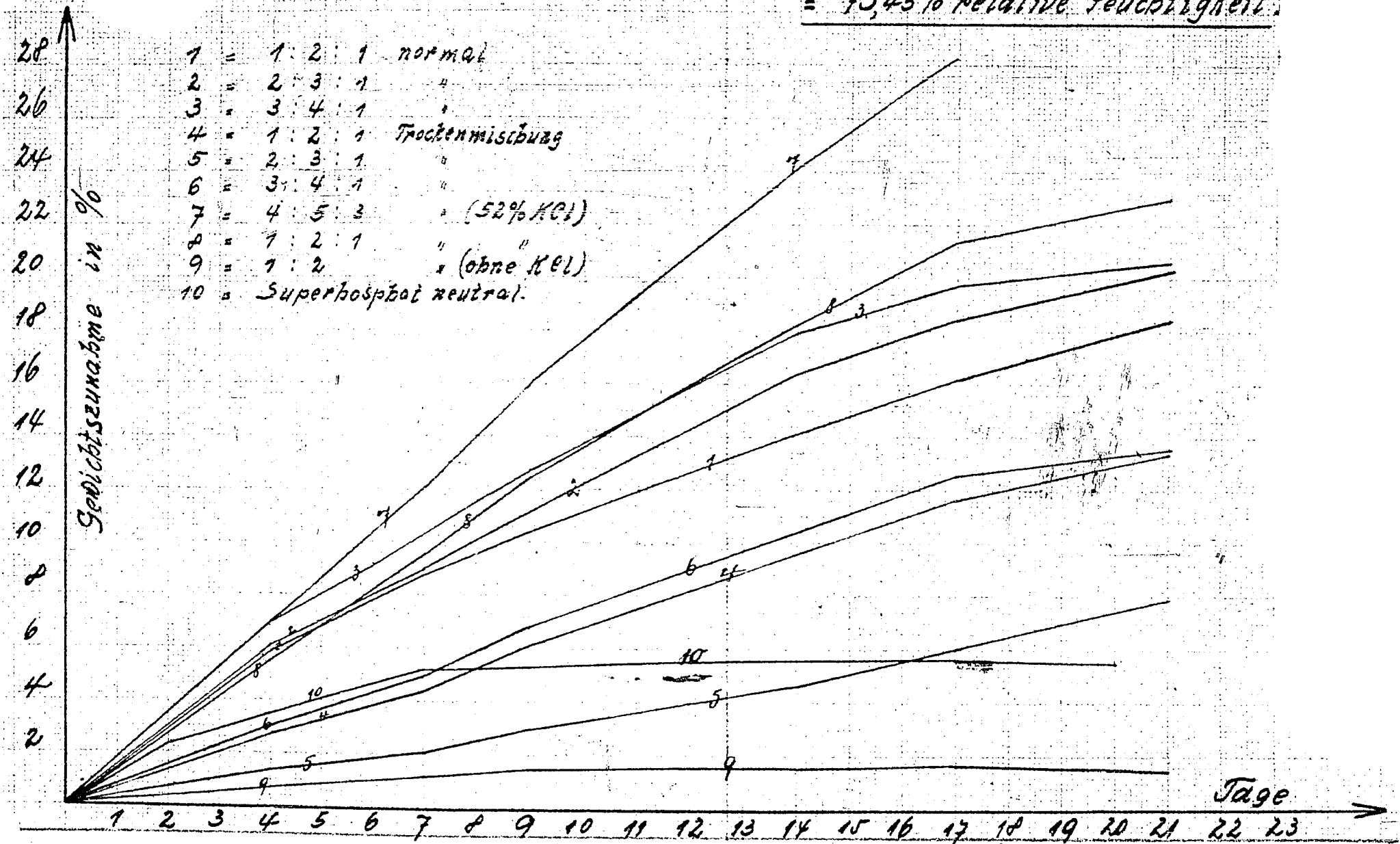
T a b e l l e IV

	Analyse vom : 3.VI.30		Analyse vom : 26.VI.30		Analyse vom : 5.VIII.30	
	Gesamt- $P_2O_5$ %	citratl. $P_2O_5$ %	Gesamt- $P_2O_5$ %	citratl. $P_2O_5$ %	Gesamt- $P_2O_5$ %	citratl. $P_2O_5$ %
Superphosphat neutralisiert	17.93	17.29	17.83	17.18	18.02	17.30
	96.5 %		96.7 %		96.0 %	
Nitrophoska 1:2:1 (Trockenmischung)	12.40	11.80	12.12	11.55	12.35	11.69
	95.3 %		95.5 %		94.5 %	
Nitrophoska 2:3:1 (Trockenmischung)	12.04	11.60	11.60	11.20	12.00	11.45
	96.5 %		96.5 %		95.2 %	
Nitrophoska 3:4:1 (Trockenmischung)	11.45	11.00	11.26	10.85	11.48	11.20
	96.2 %		96.5 %		97.8 %	
Nitrophoska 1:2:1 (1 60° getrocknet)	13.14	12.20	12.68	11.60	13.04	11.52
	92.7 %		91.6 %		88.5 %	
Nitrophoska 2:3:1 (1 60° getrocknet)	11.90	10.90	11.75	10.90	12.20	10.75
	91.7 %		92.1 %		88.4 %	
Nitrophoska 3:4:1 (1 60° getrocknet)	11.65	11.45	11.55	11.37	11.75	11.30
	98.3 %		98.5 %		96.2 %	



# Hygroskopizitätsbestimmungen über 20% NaOH

= 75,43% relative Feuchtigkeit.



zur Feststellung der hygroskopischen Eigenschaften wurden die einzelnen Mischungen in einen Exsikator über 20% NaOH (= 75.4 % relative Feuchtigkeit bei Zimmertemperatur) gebracht und in gewissen Zeitabständen die Gewichtszunahme ermittelt. Gleichzeitig hatte diese Maßnahme den Zweck zu prüfen, ob das von den einzelnen Produkten aufgenommene Wasser einen Einfluss auf die Citratlöslichkeit ausübt.

Aus der beigefügten Tafel kann folgendes erschen werden :

Neutralisiertes Superphosphat ( Kurve 10 ) ist nicht hygroskopisch ; die geringe Wasseraufnahme von 3.35 % ist nach 7 Tagen beendet ; von dort an läuft die Kurve parallel zur Abszisse.

Ebenso ist die Mischung aus neutralisiertem Superphosphat und Ammonsulfat nicht hygroskopisch, denn die Gewichtszunahme beträgt nach 21 Tagen nur 1.4 %.

Die Wasseraufnahme wird wesentlich vergrößert, wenn der zuletzt angegebenen Mischung Kaliumchlorid zugesetzt wird.

Die Kurven der Trockenmischungen steigen infolge ihrer höheren Anfangsfeuchtigkeit ( etwa 3.5 - 4 % ) bei der Einlagerung langsamer an als die der getrockneten Nitrophoskaformen. So hat beispielsweise die getrocknete Mischung 1 : 2 : 1 ( Kurve NS 1 ) nach 21 Tagen 18.3 % Wasser aufgenommen, während die gleiche Mischung 1 : 3 : 1 ( Kurve NS 4 ), die durch einfaches Mischen der Salze hergestellt war nach der gleichen Zeit eine Gewichtszunahme von nur 13.2 % erfahren hat.

Die Nitrophoskaformen mit den Verhältnissen 3 : 4 : 1 und 4 : 5 : 3 ziehen von allen Mischungen am raschesten Wasser an, weil <sup>die</sup> am Ärmsten an neutralisiertem Superphosphat sind.

Ein Unterschied ergibt sich noch bei der Verwendung von Kaliumchlorid 57 %  $K_2O$  und Kaliumchlorid 52 %  $K_2O$  infolge des verschiedenen Reinheitsgrades der beiden Salze.

So zeigt die Kurve Nr 8 der Mischung 1 : 2 : 1, welche 52 %iges Kaliumchlorid enthält einen wesentlich steileren Verlauf als die Kurve Nr 4, welche die Gewichtszunahme der gleichen Mischung 1 : 2 : 1 mit 57 %igem Kaliumchlorid darstellt.

Sämtliche Mischungen, sowohl jene, welche durch einfaches Mischen der Komponenten hergestellt sind, als auch solche, welche nachträglich getrocknet wurden, besitzen sehr hohe Wasserkapazitäten. Die Produkte sind selbst bei einer Wasseraufnahme von 28 % ganz schwach zusammengebacken und fühlen sich nur leicht feucht an.

In der nächsten Tabelle V sind die Analyseergebnisse jener Produkte zusammengestellt, welche sich längere Zeit über 20 %iger NaOH befunden haben.

Tabelle V

Vor dem Einstellen Nach Aufbewahrung über 20 % NaOH :  
über NaOH :

Bezeichnung :	Gesamt- P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	citratl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	Gewichts- zunahme : %	Gesamt- P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	citratl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %
1) Superphosphat neutralisiert	17.83	17.18	5.58	17.18	16.55
	95.7 %			95.3 %	
2) Nitrophoska 1:2:1 (Trockenmischung)	12.12	11.55	27.37	9.53	9.13
	95.5 %			94.0 %	
3) Nitrophoska 2:3:1 (Trockenmischung)	11.60	11.20	17.61	9.08	8.70
	96.5 %			96.0 %	
4) Nitrophoska 3:4:1 (Trockenmischung)	11.26	10.85	28.90	8.75	8.38
	96.5 %			95.0 %	
5) Nitrophoska 4:5:3 (Trockenmischung)	10.77	10.33	28.13	6.43	7.90
	96.6 %			94.0 %	
6) Nitrophoska 3:4:1 (bei 60° getrocknet)	11.55	11.37	25.93	9.55	9.21
	98.5 %			97.0 %	
7) Nitrophoska 1:2:1 (bei 0° getrocknet)	12.68	11.60	21.33	10.14	9.10
	91.6 %			90.0 %	
8) Nitrophoska 1:2:1 (bei 60° getrocknet) und fein pulveris.	12.68	11.60	25.92	8.57	8.20
	91.6 %			92.0 %	
9) Nitrophoska 2:3:1 (bei 60° getrocknet)	11.75	10.80	19.74	9.75	8.50
	92.1 %			87.0 %	
10) Nitrophoska 2:3:1 (bei 60° getrocknet und fein pulveris.)	11.75	10.80	19.29	9.73	8.30
	92.1 %			86.1 %	
11) Nitrophoska 1:2:1 (bei 60° getrocknet)	12.68	12.30	20.20	10.68	10.07
	97.0 %			94.3 %	
12) Nitrophoska 2:3:1 (bei 60° getrocknet)	12.05	11.60	21.30	9.92	9.44
	96.3 %			95.1 %	

Die Tabelle V lässt erkennen, dass neutralisiertes Superphosphat und die aus ihm hergestellten Trockmischungen mit Ammonsulfat und Kaliumchlorid selbst dann ihre ursprüngliche Citratlöslichkeit behalten, wenn die Produkte grössere Mengen Wasser aufgenommen und sich längere Zeit in feuchtem Zustande befunden haben.

Ebenso zeigte die angefeuchtete und getrocknete Mischung 3 : 4 : 1 nach der Aufbewahrung über 20%iger NaOH keine Veränderung in ihrer Citratlöslichkeit.

Bei der Nitrophoskaform 2 : 3 : 1, welche nach dem Mischen mit Wasser angefeuchtet und dann getrocknet wurde betrug das Verhältnis von citratlöslichem  $P_2O_5$  zu Gesamt  $P_2O_5$  nur 91.6 % bereits vor dem Einstellen über NaOH.

Ebenso waren bei der in gleicher Weise hergestellten Nitrophoskamischung 2 : 3 : 1 vor ihrer Aufbewahrung über NaOH nur 92.1 % der Gesamt  $P_2O_5$  in citratlöslicher Form vorhanden.

Diese etwas geringere Citratlöslichkeit der beiden Produkte ist darauf zurückzuführen, dass das zur Herstellung der Mischungen verwendete neutralisierte Superphosphat infolge eines etwas unvollständigen Aufschlusses nur 92.0 %ige Citratlöslichkeit besass.

Diese beiden Mischungen haben nun nach ihrer Aufbewahrung über 20 %ige NaOH eine geringfügige Abnahme in ihrer Citratlöslichkeit erlitten. So ist die Citratlöslichkeit der Mischung 1 : 2 : 1 welche nach 33 Tagen 21.33 %  $H_2O$  aufgenommen hatte, von 91.6 % auf 90.0 % gesunken. Ebenso hat die Citratlöslichkeit der Mischung 2 : 3 : 1 nach gleicher Lagerzeit über NaOH und 19.74 %iger Wasseraufnahme eine Abnahme von 92.6 % auf 87.6 % erfahren.

Es war nun auffallend, dass gerade bei diesen beiden Produkten

mit einem etwas geringeren Anfangswert ihrer Citratlöslichkeit nach der Lagerung über NaOH ein, wenn auch minimaler Rückgang in dem Verhältnis von citratlöslichem  $P_2O_5$  zu Gesamt -  $P_2O_5$  erfolgte.

Es wurden deshalb die gleichen Versuche wiederholt mit zwei Nitrophoskamischungen 1 : 2 : 1 und 2 : 3 : 1, die vorher angefeuchtet und dann getrocknet waren und bei denen der citratlösliche Anteil wie gewöhnlich 96,3 - 97,0 % der Gesamt -  $P_2O_5$  betrug.

Wie nun die Analyseergebnisse der beiden versuche Nr 11 und Nr 12 erkennen lassen, war bei diesen beiden Nitrophoskamischungen 1 : 2 : 1 und 2 : 3 : 1 ebenfalls ein geringer Rückgang der Citratlöslichkeit erfolgt.

## Z u s a m m e n f a s s u n g !

1.) Superphosphat kann in einfacher Weise in einer Drehtrommel im Gegenstrom mit einem Ammoniakgas-Luftgemisch neutralisiert werden, dessen Konzentration an Ammoniak zweckmässig 50 Vol.-% nicht übersteigen soll.

2.) Bei der Neutralisation von Superphosphat mit Ammoniakgas werden Produkte erhalten, deren Gesamt- $P_2O_5$  zu etwa 96 - 97 % in citratlöslicher Form vorliegt. Nach dem in Amerika üblichen Verfahren der Behandlung von Superphosphat mit Ammoniakwasser entstehen Produkte, bei denen der citratlösliche Anteil nur etwa 75 % der Gesamt- $P_2O_5$  beträgt.

3.) Zur Herstellung eines homogenen Mischdüngers wird die trockene Mischung aus neutralisiertem Superphosphat, Ammonsulfat und Kaliumchlorid angefeuchtet und nicht höher als bei  $60^{\circ} C$  getrocknet.

4.) Die untersuchten Mischungen besitzen sehr hohe Wasserkapazitäten, denn selbst bei einer Wasseraufnahme von 30 % befinden sie sich noch in brauchbarem Zustande.

5.) Die Citratlöslichkeit der Trockenmischungen erleidet während trockener Lagerung keine Veränderung. Bei den angefeuchteten und getrockneten Nitrophoskamischungen erfolgt nach  $2\frac{1}{2}$  monatlicher Aufbewahrung eine geringe Abnahme der Citratlöslichkeit.

6.) Selbst bei grösserer Wasseraufnahme bleibt die Citratlöslichkeit von Trockenmischungen konstant. Bei den angefeuchteten und dann getrockneten Nitrophoskaformen 1 : 2 : 1 und 2 : 3 : 1 tritt ein minimaler Rückgang der Citratlöslichkeit ein, wenn die Produkte etwa 20 - 23 % Wasser aufgenommen haben ;

dagegen bleibt die Citratlöslichkeit der getrockneten Mischung  
3 : 4 : 1 selbst bei 26 %iger Wasseraufnahme konstant.