

Abteilung Salz und Säure

Betreff: Studien über den Aufschluss von
Rohphosphat mit Salpetersäure.

8528

Klasse

Abteilung

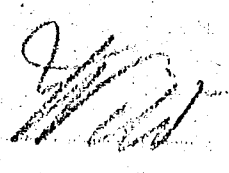
Nr.

Patent:

Bericht des Herrn Dr. A. Leber

ausgegeben am:

vom 3. Mai 1934.

Gesehen vom Abteilungsvorstand: 

von der Direktion:

Zirkuliert in folgenden
Abteilungen:

Empfänger	Eingang	Weiter	Unterschrift
<i>Leber, A.</i>			

Aufzubewahren im Archiv des:

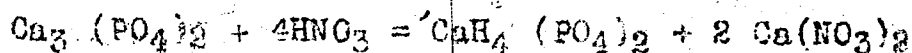
Eingegangen beim Archivar:

Laufende Nr. des Archi:

Für den nassen Aufschluss von Rohphosphaten spielt die Schwefelsäure immer noch die größte Rolle, aber es ist nicht zu verkennen, daß die Salpetersäure die Schwefelsäure aus dieser Stellung zu verdrängen sucht. Es ist dies leicht einzusehen, wenn man bedenkt, daß der Wert der Schwefelsäure nur durch den sauren Wasserstoff ausgemacht wird und der Sulfatrest mehr oder weniger wertlos ist, während bei der Salpetersäure der hauptsächlichste Wert im Stickstoff liegt, der ja nach dem Verfahren gleichzeitig mit dem Phosphat-Aufschluß in das Kalium-, Ammonium- oder Calcium-Nitrat übergeführt werden kann und in diesen Formen wertvolle Düngesalze darstellt.

Der salpetersaure Phosphat-Aufschluß ist wirtschaftlich der ideale Aufschluß und wird deshalb für die Zukunft noch sehr an Bedeutung gewinnen.

Durch die vorliegende Arbeit sollten die Kenntnisse verschafft werden, die für den technischen Aufschluß von Rohphosphat nach der Gleichung



erforderlich und noch nicht bekannt sind. Insbesondere war zu untersuchen:

- 1.) der Einfluß der Säuremenge,
- 2.) " " " Säurekonzentration,
- 3.) " " " Temperatur,

auf die Güte des Aufschlusses. In dieser Richtung würden Versuche angestellt mit 74%igem Pebble und mit Marokko-Phosphat von folgender Zusammensetzung:

	Pebble %	Marokko %
P ₂ O ₅	33.93	33.59
Fe ₂ O ₃	0.89	0.32
Al ₂ O ₃	1.62	1.05
CaO	48.00	50.91
MgO	0.21	0.35
CO ₂	2.32	4.02
SO ₃	0.63	1.45
F	3.52	3.92
SiO ₂	7.77	2.40
Org.-C	0.10	0.07
Säureunlös.	6.56	1.31

Der Mindestverbrauch an Salpetersäure, der bei einem vollständigen Aufschluß von Rohphosphat zu erwarten ist, läßt sich annähernd berechnen. Eine exakte Berechnung der theoretisch zum Aufschluß notwendigen Säuremenge läßt sich natürlich nicht aufstellen, da der Verlauf der vielen Reaktionen, die beim Aufschluß eines so heterogen zusammengesetzten Stoffes, wie das Rohphosphat vor sich gehen, nicht bekannt ist. Nimmt man an, daß die analytisch gefundenen Bestandteile im Rohphosphat vorliegen als $MnCO_3$, $CaSO_4$, $CaCO_3$, CaF_2 , $AlPO_4$, $FePO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaSiO_3$, so lassen sich die Mengen dieser Phasen aus der Analyse berechnen.

Pebble-Phosphat			Ges. CO ₂	Ges. CaO	Ges. P ₂ O ₅	Ges. SiO ₂	gr. HNO ₃
			2,32	48,00	33,93	7,77	
			Rest	Rest	Rest	Rest	
0.21 MgO binden	0.23 CO ₂	2.09				0.44 MgCO ₃	0.66
2.09 CO ₂	2.66 CaO	45.34				4.75 CaCO ₃	6.00
0.63 SO ₃	0.44 "	44.90				1.07 CaSO ₄	
3.52 F ₂	5.18 "	39.72				7.22 CaF ₂	11.65
1.62 Al ₂ O ₃	2.26 P ₂ O ₅					3.88 AlPO ₄	4.00
0.89 Fe ₂ O ₃	0.79 "			30.88		1.68 FePO ₄	1.40
0.88 P ₂ O ₅	36.60 CaO	3.12				67.48 Ca ₃ (P _{0₄)₂}	54.50
3.12 CaO	3.36 SiO ₂				4.41	6.48 CaSiO ₃	7.00

Zum Aufschluss von 100 gr. Phosphat sind

insgesamt nötig

85.23

gr.
HNO₃

Marokko - Phosphat.			Ges. CO ₂	Ges. CaO	Ges. P ₂ O ₅	Ges. SiO ₂	gr. HNO ₃
			4.02	50.91	33.59	2.4	
			Rest	Rest	Rest	Rest	
0.35 MgO binden	0.38 CO ₂	3.64				0.73 MgCO ₃	1.10
5.64 CO ₂	4.63 CaO	46.28				8.27 CaCO ₃	10.44
1.45 SO ₃	1.01 "	45.07				2.46 CaSO ₄	
3.92 F ₂	5.78 "	39.49				8.07 CaF ₂	13.00
1.05 Al ₂ O ₃	1.46 P ₂ O ₅			32.13		2.51 AlPO ₄	2.62
0.32 Fe ₂ O ₃	0.28 "			31.85		0.28 FePO ₄	0.50
0.85 P ₂ O ₅	37.70 CaO	1.79				69.55 Ca ₃ (P _{0₄)₂}	56.20
0.79 CaO	1.93 SiO ₂				0.47	1.93 CaSiO ₃	4.03

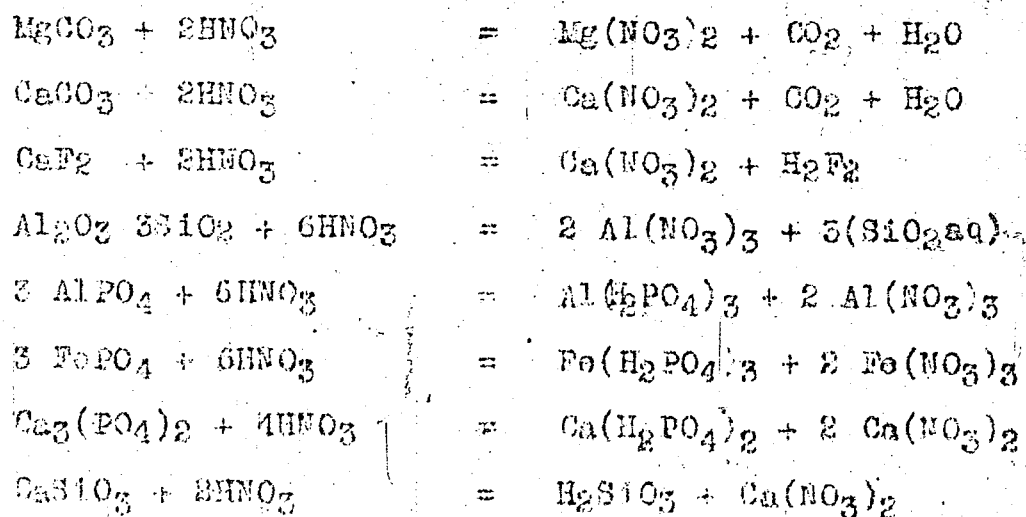
Zum Aufschluss v. 100 g Phosphat

insgesamt nötig

87.89

gr.
HNO₃

In Spalte 7 ist die Menge Salpetersäure angegeben, die notwendig ist um den in Spalte 6 angegebenen Bestandteil des Rohphosphats nach einer der folgenden Gleichungen in Lösung zu bringen.



Trägt man feingemahlenes Rohphosphat in verdünnte Salpetersäure ein, so beobachtet man die Bildung einer dunkelbraunen Suspension, die mit der entwickelten Kohlensäure ein Schaumsystem bildet, das mit steigender Konzentration der angewandten Salpetersäure an Beständigkeit zunimmt und bei einer Salpetersäure von 32° Bé eine so große Zähigkeit annimmt, daß sie weiteres Eintragen von Phosphat fast unmöglich ist.

Je dünner die verwendete Salpetersäure war, desto schneller fällt der Schaum zusammen und desto besser setzen sich aus der dunkelbraunen Suspension die Festteilchen zu Boden. Bei Marokko-Phosphat ist die geklärte Aufschlußlösung grün, bei Pebble Phosphat hellbraun gefärbt. Lösung und ungelöster Rückstand wurden durch Dekantation getrennt, da infolge der schmierigen Beschaffenheit des Rückstandes eine Filtration auch unter verminderten Druck äußerst langwierig ist.

Es wurden sowohl mit Pebble-Phosphat als auch mit Marokko-Phosphat 3 Versuchsreihen bei verschiedenen Temperaturen

ausgeführt und zwar:

<u>Versuchsreihe:</u>	<u>Aufschluß von:</u>	<u>bei Temperatur:</u>
59	Pebble Phosphat	30 °C
69	Marokko- "	30 "
56	Pebble "	60 "
57	Marokko- "	60 "
62	Pebble "	90 "
66	Marokko- "	90 "

Jede Versuchsreihe umfaßte 10 Aufschlüsse mit wechselnden Salpetersäuremengen, ausgehend von einer Mindestmenge HNO_3 , welche ungefähr der oben berechneten theoretischen Mindestmenge entsprach und von Versuch zu Versuch um 5% gesteigert wurde. In jedem Aufschluß kamen 250 g feinstgemahlene Rohphosphat (10% Rückstand auf einem 4900-Maschensieb) zur Anwendung, welche langsam in die jeweils mit 600 ccm Wasser verdünnte, variierte Menge Salpetersäure (58 Vol.-%) eingetragen wurde.

Nach vollendetem Eintragen des Phosphats wurde das Reaktionsgemisch noch weitere $1\frac{1}{2}$ Stunden bei der Versuchstemperatur gerührt und dann in 1 Liter Meßzylinder umgegossen, wo es zur Beobachtung der Sedimentation und der Absatzgeschwindigkeit 17 Std. sich selbst überlassen wurde. Die ungelösten Teilchen setzen sich mit verschiedener Geschwindigkeit am Boden und bilden in Suspension mit der Lösung 2 oder 3 Schichten, die sich in der Farbe scharf voneinander unterscheiden. Die unterste Schicht, welche von denjenigen Teilchen gebildet wird, welche zuerst zum Boden sinken, sei im folgenden mit Sediment I, die nächst obere Schicht mit Sediment II usw. bezeichnet. Nach 17 Stunden wurde das Volumen der einzelnen Schichten abgelesen. Darauf wurde die klare Lösung weitestgehend abgehört und der Rest mit Hilfe

einer Saugzutsche von dem Un gelösten getrennt. Zum Zwecke des Auswaschens wurde der Rückstand wiederholt mit je 1 Liter Wasser aufgeschlämmt, absetzen lassen und dekantiert bis im Waschwasser kein P_2O_5 mehr nachzuweisen war, worauf der Rückstand bei 50 °C getrocknet und analysiert wurde.

Versuchsreihe 59.

Versuchsreihe 59 sind Aufschlüsse von Pebble-Phosphat bei 30 °C. Unmittelbar nach dem Aufschluß haben die Reaktionsgemische 1-4 der Versuchsreihe 59 eine graue Farbe, während von 5-10 die Gemische dunkelbraun aussehen.

Sediment I setzt sich sehr schnell ab und bildet eine hellgraue Schicht, deren Menge von Versuch 1-10, also mit zunehmender Säuremenge abnimmt. Es besteht zum größten Teil aus Quarz und umso mehr unaufgeschlossenem Rohphosphat je weniger Säure zum Aufschluß angewandt wurde. Seine Menge ist abhängig von der Menge angewandter Salpetersäure und am kleinsten bei vollständigem ca. 99%igem Aufschluß, in welchem Falle es nur aus Quarzsand besteht, dessen Menge sich dann auch bei Anwendung von noch mehr Salpetersäure nicht mehr ändert. Das noch unzersetzte Rohphosphat gibt infolge seiner feinen Mahlung dem aufgeschüttelten Reaktionsgemisch eine hellgraue Farbe, während das Reaktionsgemisch bei vollständig, oder nahezu vollständig aufgeschlossenem Pebble-Phosphat dunkelbraun gefärbt ist. Es läßt sich also der Grad des Aufschlusses schon nach dem Aussehen des Reaktionsgemisches einigermaßen beurteilen. So enthält z.B. in der Versuchsreihe 59 das Gemisch № 4 noch 5,67% unzersetztes Rohphosphat und besitzt eine hellgraue Farbe, während das Gemisch № 5 schon dunkelbraun gefärbt ist und nur mehr 2,15% unzersetztes Rohphosphat enthält. Dieser starke Unterschied in der Farbe verschwindet natürlich

umso mehr, je länger das Gemisch Zeit gehabt hat die ungelösten Teilchen abzusetzen. Nach der Bildung des ersten hellgrauen Sediments ist die darüber stehende Flüssigkeit nur noch braun gefärbt und zwar um so dunkler braun, je mehr Salpetersäure zum Aufschluß angewandt wurde. Auch ist die Flüssigkeit noch stark getrübt durch braune flockige Teilchen, welche sehr langsam absetzen und das braune Sediment II bilden. Die Grenze zwischen Sediment I und Sediment II ist nur scharf, wenn mehr als 80% des Rohphosphats aufgeschlossen sind. Je mehr Salpetersäure zum Aufschluß angewandt wurde, desto dunkler braun ist Sediment II gefärbt und desto geringer ist seine Menge.

Versuchsreihe 69.

Die Versuchsreihe 69 mit Marokko-Phosphat zeigt schon äußerlich, daß dieses Phosphat leichter aufzuschließen ist, als Pebble-Phosphat. Die Aufschlußflüssigkeit № 3 ist noch hellgrau, № 4 ist braun gefärbt, bei Pebble-Phosphat liegt die Grenze zwischen 4 und 5. Die Reaktionsgemische von Marokko-Phosphat sind durchwegs dunkler braun als jene von Pebble-Phosphat.

Sediment I setzt sich sehr schnell in ca. 20 Minuten ab. Bei überschüssiger Salpetersäure (Versuch 69; № 8, 9 und 10) besteht Sed. I nur aus Quarzsand und zwar bedeutend weniger als bei Pebble-Phosphat; bei geringeren Salpetersäuremengen setzt sich das nicht angegriffene Phosphat mit Sand vermischt als Sediment I ab. Sediment II bildet mit der Lösung eine sehr leicht aufzuwirbelnde braune Suspension, welche mit steigenden Mengen angewandter Salpetersäure an Volumen abnimmt und dunkler wird. Von № 7 ab erscheint über dem Sed. II noch ein hellgelbes Sed. III dessen Menge mit zunehmendem Säureüberschuß zunimmt und im wesentlichen aus Gips besteht.

Die über dem Bodensatz stehenden Lösungen sind bei № 5-10 klar, bei 1-5 jedoch milchigtrüb und werden auch nach tagelangem ruhigen Stehen nicht klar. Die Ursache dieser Trübung sind feine Gipsnadelchen, welche sich nur äußerst langsam absetzen.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt. Spalte 2 enthält die Menge Salpetersäure in g HNO_3 , welche pro 100 g Rohphosphat angewandt wurde. Spalte 4 enthält eine Angabe über das Aussehen des aufgeschüttelten Gemisches vor dem Absetzenlassen. Die Spalten 5-8 beziehen sich auf die Beobachtung der Sedimentation nach 17 Stunden und enthalten die Volumen der abgesetzten Schichten. Der "Grad des Aufschlusses" in Spalte 11 ist aus dem P_2O_5 -Gehalt des ungelösten Rückstandes berechnet und gibt an wieviel Prozent des im Rohphosphat enthaltenen P_2O_5 in Lösung gegangen sind. Ein Vergleich der 11. Spalte in Versuchsreihe 59 und 69 zeigt, daß Marokko-Phosphat für einen ca. 95%igen Aufschluß nur 9/10 der Menge Salpetersäure benötigt, wie Pebble-Phosphat, daß aber darüber hinaus für einen nahezu 100%igen Aufschluß Pebble-Phosphat einen geringeren Säureüberschuß verlangt als Marokko-Phosphat. Sediment I nimmt mit zunehmender Säuremenge ab. In Spalte 12 ist das Gewicht des ausgewaschenen und getrockneten Rückstandes angegeben, dessen Prozentgehalte an den hauptsächlichsten Bestandteilen unter № 1 in den folgenden ungerade nummerierten Spalten angeführt sind. Die Zahlen unter № 2 (Spalten mit geraden Nummern) geben an, wieviel Prozent von der im Rohphosphat enthaltenen Gesamtmenge des jeweiligen Bestandteils ungelöst im Rückstand verblieben sind. Z.B. sind beim 1. Versuch der Versuchsreihe 69 in 44,7 g Rückstand 15,4% = 6,87 g P_2O_5 enthalten. Da 250 g Marokko-Phosphat mit 33,59% P_2O_5 = 84 g P_2O_5 angewandt wurden, blieben 6,87 g P_2O_5 , d.h. 8,2% von 84 g, ungelöst zurück.

Versuchsreihen 56 und 57.

Die Versuchreihen 56 und 57 wurden unter Einhaltung der Temperatur auf 60 °C in derselben Weise durchgeführt. Auch hier ist wiederum unmittelbar nach dem Aufschluß im Aussehen der Reaktionsgemische eine deutliche Verschiedenheit festzustellen. Bei Pebble-Phosphat sehen die Reaktionsgemische von № 1-5 grau aus, ebenso die Reaktionsgemische von 1-4 bei Marokko-Phosphat, die übrigen sind dunkelbraun gefärbt. Sediment I setzt sich in beiden Fällen sehr schnell zu Boden. Es besteht ebenso wie bei den Versuchen bei 30 °C aus Quarz, der mit umso mehr unaufgeschlossenen Phosphatteilchen vermischt ist, je unvollständiger der Aufschluß ist. Die konstante Mindestmenge dieses Sediments und damit der vollständige 99%ige Aufschluß wird hier eher erreicht, als bei den Aufschlüssen bei 30 °C.

Sediment II bildet auch hier mit der Aufschlußlösung eine dunkelbraune dicke Suspension, die den größten Teil des Volumens vom Gesamtbodensatz ausmacht, was besonders bei Marokko-phosphat mit seinem geringen Quarzgehalt, wo der Bodensatz fast ausschließlich aus diesem Sediment besteht, in Erscheinung tritt. Die Menge des Sediments II nimmt mit zunehmender Salpetersäuremenge ab, ohne ganz zu verschwinden.

Nach dem Absetzen des Sedimentes II aus dem Reaktionsgemisch des Pebble-Phosphats stellt die überstehende Flüssigkeit eine rein hellgelb gefärbte Suspension dar, welche bei ihrer langsamen Klärung das gelbe Sediment III absetzt. Die Menge des letzteren nimmt mit zunehmender Salpetersäuremenge zu. Ueber seine Zusammensetzung werden später nähere Angaben gemacht. Auf die gleiche Weise setzt auch das Marokko-Phosphat aus seinen Reaktionsgemischen bei 60 ° mit überschüssiger Salpetersäure ein gelblich-weißes Sediment III ab, das sich ebenso wie das Sedi-

ment III der Versuchsreihe 69 (Marokko-Phosphat-Aufschluß bei 30°) als Gips erwies.

In Spalte 10 ist ein Maß angegeben für die Acidität der Lösung und zwar die Anzahl $\text{ccm } \frac{n}{5} \text{ NaOH}$, welche von 1 ccm der Lösung bis zum Umschlagspunkt des Methylorange verbraucht wurden. Die Lösungen von Pebble-Phosphat sind stets stärker sauer, als jene von Marokko-Phosphat; der Unterschied beträgt für 1 ccm Lösung durchschnittlich 1 $\text{ccm } \frac{n}{5} \text{ NaOH}$, für die gesamte Lösung durchschnittlich 1000 $\text{ccm } \frac{n}{5} \text{ NaOH}$, d. h. 250 g Marokko-Phosphat verbrauchen ungefähr um $\frac{1}{5}$ Äquivalentgewicht = 12,6 g HNO_3 mehr bei ihrem Aufschluß mit Salpetersäure als dieselbe Menge Pebble-Phosphat. Die Ursache hierfür ist in dem höheren CO_2 -Gehalt des Marokko-Phosphat zu suchen. 250 g Marokko-Phosphat enthalten 4,25 g CO_2 mehr als 250 g Pebble-Phosphat. Um diese 4,25 g CO_2 zu entbinden sind theoretisch 12,15 g HNO_3 nötig.

Versuchsreihen 62 und 66.

Die Ergebnisse der Aufschlußversuche von Pebble- und Marokko-Phosphat bei 90 °C sind in den Tabellen zusammengestellt.

Die einfache Abhängigkeit des Sed. I von dem Grad des Aufschlusses wird auch durch die Versuche bei 90 °C bestätigt. Das Volumen des dunkelbraunen suspendierten Sed. II ist bei Pebble-Phosphat und besonders auffällig bei Marokko-Phosphat durch die Temperaturerhöhung zurückgegangen. Aus dem Volumen der abgesetzten Schichten zu schließen, scheint bei 90° die Zersetzung des Sediments II der Lösung des noch zurückgebliebenen Phosphats vorgezogen zu werden. Die gegenseitige Abgrenzung der einzelnen Schichten ist bei den Aufschlüssen mit geringeren Säuremengen nicht scharf. Das gelbe Sed. III des Pebble-Phosphats bildet sich auch bei den höher erhitzten Aufschlüssen und zwar in viel größerer Menge als bei 60°, es nimmt im Gegensatz zu den Ver-

suchen bei 60° mit zunehmendem Grad des Aufschlusses ab. Die Zersetzung des Sed. II zeigt sich sehr deutlich bei Marokkophosphat, Aufschluss 3 und 10, Versuchsreihe 66. Zwischen dem weissen Sed. I und dem dunkelbraunen Sed. II tritt noch eine weitere hellbraun gefärbte Schicht auf (in der Tabelle mit a bezeichnet) welche das Zersetzungsprodukt eines Teiles des Sed. II ist, dessen unzerstört bleibender Teil mit b bezeichnet ist. Die zunehmende Zersetzung des dunkelbraunen Sed. II mit zunehmender Salpetersäure macht sich auch in der dunkler werdenden Farbe der geklärten Lösungen bemerkbar.

Ueber die Verhältnisse der Geschwindigkeiten, mit welcher sich die verschiedenen Reaktionsgemische klären gibt das Kurvenblatt I Aufschluss. Es ist für eine betriebsmässige, technische Trennung des Rückstandes von der Lösung von Interesse, da wegen der schleimigen Beschaffenheit des Rückstandes und deshalb schwererer Filtrierbarkeit des Reaktionsgemisches die Trennung nach dem Dekantationsverfahren sehr nahe gelegt wird.

Ganz besonders grosse Schwierigkeiten würden aber beim Auswaschen des bei einer Saugfiltration erhaltenen Kuchens auftreten, der eine zäh, zusammenhängende schmierige Masse darstellt und durch Wasser nicht ohne weiteres zerteilt wird. Bei einer Dekantation dagegen erhält man eine sehr dicke Suspension als Bodensatz, in welchem die festen Teilchen nicht zusammengekleben, sondern durch eine Mindestmenge von Flüssigkeit noch getrennt sind, sodass sie sich sofort in dem Waschwasser gleichmässig durch Rühren verteilen lassen.-

In der graphischen Darstellung sind die einzelnen Kurven mit den Nummern der entsprechenden Aufschlussversuche versehen. Die Ordinate gibt jeweils an, wieviel Prozent vom Gesamtvolumen des Reaktionsgemisches sich nach einer bestimmten Zeit

(Abszisse) geklärt haben. Die Absatzgeschwindigkeit bezieht sich demnach auf jene ungelösten Teilchen, welche am längsten in der Lösung suspendiert bleiben, also in der Hauptsache das Sed. II bilden. Sie ist in erster Linie abhängig von der angewandten Menge Salpetersäure, indem sie mit derselben wächst. Diese Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit ist so stark, dass in nur schwach sauren, oder gar neutralem Medium die suspendierten Teilchen sich erst nach wochenlangem Stehen absetzen, wie dies beim Auswaschen des ungelösten Rückstandes mit Wasser der Fall war. Auf Zusatz von Salpetersäure setzt aber die Sedimentation sofort ein und zwar umso schneller, je mehr Salpetersäure zugesetzt wurde.- Neben der Acidität der Suspension ist es die Temperatur durch deren Steigerung die Sedimentation beschleunigt wird. Ist das Reaktionsgemisch eines Aufschlusses bei 90° nach 4 Stunden geklärt, so beträgt die ^{Sedimentation} desselben Aufschlusses bei 60° ca 6 Stunden und bei 30° ca 8 Stunden. Diese Angaben haben natürlich nur relativen Wert, da die Zeit für die vollständige Sedimentation auch noch von anderen Bedingungen, wie z.B. Menge des Reaktionsgemisches, Form des Behälters, abhängt.

Der ungelöste Rückstand.

Die Ergebnisse der quantitativen Analyse des ungelösten Rückstandes sind auf den Kurvenblättern II und III graphisch aufgetragen. Die Ordinate gibt die prozentuale Zusammensetzung des Rückstandes, die Abszisse gibt die Salpetersäure in steigender Menge mit den Nummern der Aufschlüsse 1 - 10 an.-

Bei Pebblephosphat ist der Hauptbestandteil des ungelösten Rückstandes Kieselsäure. Infolge ihrer Schwerlöslichkeit steigt ihr prozentualer Anteil am Rückstand umso mehr, je vollständiger die leichtlöslichen Bestandteile des Rückstandes aus demselben

verschwinden, was mit zunehmender Salpetersäure^{-menge} und in geringerem Masse auch mit steigender Temperatur der Fall ist. Die steil abfallenden Teile der CaO - und P₂O₅ - Kurven verlaufen auffallend gut parallel, ein Ausdruck dafür, dass CaO und P₂O₅ zusammen verbunden im Rückstand vorliegen. Die leichte Löslichkeit dieser Verbindung in Salpetersäure bedingt den steilen Abfall der beiden Kurvenäste bis zum Schnittpunkt mit der Senkrechten, bei № 6 bzw. 7, welche den 99%igen Aufschluss der Phosphorsäure bezeichnet. - Von hier ab ändert ein Ueberschuss an Salpetersäure nur noch wenig die Zusammensetzung des Rückstandes, welche hauptsächlich temperaturabhängig geworden ist. - Nach der Entfernung des leicht löslichen und deshalb von der Salpetersäuremenge stark beeinflussten Calciumphosphates aus dem Rückstand, besteht dieser bei Pebblephosphat zum allergrössten Teil, 60 - 85% aus Kieselsäure, zum kleinen Teil, 10 - 20% aus CaO und F, deren Kurven parallel verlaufen und damit auf eine Verbindung zwischen CaO bzw. Ca und F hinweisen, die in irgend einer Form beim Lösen des Rohphosphates zurückbleibt. An den restlichen 5 - 20% haben Anteil in erster Linie Aluminiumoxyd in einer unbekannteren Form und SO₃ als Gips, der 0.5 - 7% des Rückstandes betragen kann. -

Der Rückstand von Marokkophosphat unterscheidet sich von jenem des Pebblephosphates durch seinen wesentlich geringeren Gehalt an Kieselsäure, bis höchstens 25 %; der Hauptteil des Rückstandes 35-50% nach der vollständigen Lösung des Calciumphosphates, besteht aus einer Ca und F enthaltenden Verbindung, wahrscheinlich CaF₂. Für Al₂O₃ wurden Werte zwischen 2 und 9 % gefunden, dagegen kann Gips in Mengen bis zu 20% auftreten. Kohlenstoff ist mit 1-3% am Rückstand beteiligt, während Eisen in noch geringerer Menge vorhanden ist.

Untersuchung der einzelnen Sedimente.

Zu diesem Zweck wurde der Aufschluss № 7 der Versuchsreihe 56 mit der zehnfachen Menge, d. s. also 2,5 kg Pebblephosphat und der Aufschluss № 6 der Versuchsreihe 57 mit 2,5 kg Marokkophosphat durchgeführt.

Nach dem Absetzen des Sed. I wurde die darüber befindliche trübe Flüssigkeit abgehört und bis zur Abscheidung des Sed. II stehen gelassen. Die klare Lösung, welche von dem gelben Sed. III abgehört wurde, trübte sich nach einigen Stunden wieder und setzte einen weissen Körper ab, der als Sed. IV bezeichnet wurde und nach mehreren Tagen abgetrennt wurde.

Sed. I	Gewicht nach dem Auswaschen und Trocknen 85 gr.		
Analyse	: 99.0 % SiO ₂		
Sed. II	Gewicht	52 gr.	Sed. III 9.5 gr Sed. IV 44 gr
Analyse :	SiO ₂	52.30 %	27.02 % 1.14 %
	P	7.76 %	19.81 % 29.67 %
	CaO	9.48 %	19.00 % 28.37 %
	Al ₂ O ₃	6.98 %	7.69 % 2.94 %
	Fe ₂ O ₃	4.43 %	2.21 % 0.10 %
	P ₂ O ₅	1.64 %	1.70 % 0.00 %
	SO ₃	3.50 %	6.34 % 9.62 %
	C	3.68 %	0.00 % 0.00 %

Die Frage nach der molekularen Zusammensetzung der einzelnen Sedimente lässt sich aus den obigen Analysenresultaten nicht beantworten. Die braune Farbe des Sed. II rührt von organischen Substanzen her, die sich in der Analyse durch den Kohlenstoffgehalt bemerkbar machen.

Ein sehr interessanter Körper scheint das Sed. IV zu sein. Unter dem Mikroskop stellt es sich dar als ein homogener

Stoff in Form ganz prachtvoll ausgebildeter kleiner Oktaeder, Dieses Sediment ist kein Rückstand im eigentlichen Sinne: es entsteht vielmehr nach einiger Zeit aus einer vollkommen klaren Lösung des Pebble-Phosphats, die vom ungelösten Rückstand getrennt war. Da die obige Analyse keine eindeutigen Schlüsse auf die Zusammensetzung zuließ, wurde der Körper mehrmals hergestellt. Die Analyseergebnisse der aus verschiedenen Versuchen gewonnenen Produkte sind hier zusammengestellt.

CaO	26.95	28.38	27.97	28.97	27.55	28.13
Al ₂ O ₃	7.49	9.61	7.60	9.93	7.17	6.93
F	29.34	30.67	29.31	29.13	28.55	28.82
SO ₃ ^c	9.71	9.66	9.06	9.72	9.44	9.86
SiO ₂	6.54	6.77	3.93	1.87	7.57	6.46
P ₂ O ₅	2.34		1.77	1.79	1.38	1.38
H ₂ O (Xylol)			20.80		19.50	19.50

Beim gelinden Erwärmen zersetzt sich die Substanz unter Abspaltung von Flußsäure. Ebenso tritt eine Zerstörung des Kristalle ein beim Erwärmen in Xylol zum Zwecke der Wasserbestimmung. Es scheint hier ein sehr kompliziert zusammengesetzter und deshalb interessanter Körper vorzuliegen, besonders interessant wegen der grossen Zahl vorhandener Säurereste. Eine röntgenographische Untersuchung ergab für das Molekulargewicht 280 oder ein Vielfaches davon.

Die Trennung der einzelnen Sedimente wurde in einem Versuch mit 2,5 kg Marokkophosphat durchgeführt.

Sed. I 15.7 gr
98.5 %

Sed. II 155 gr
SiO₂ 11.10
F 28.64
CaO 40.62
Al₂O₃ 9.25
Fe₂O₃ 1.89
P₂O₅ 5.20
SO₃ 3.90
C 1.00

Das dunkelbraun gefärbte Sed. II wurde auf organische Substanzen untersucht. Dr. Bernh. Weiss, der diese Untersuchungen ausführte, berichtete darüber:

" Durch mehrkätige Extraktion mit Alkohol konnten ca. 3% einer braunschwarzen Substanz extrahiert werden, die zum grössten Teil in Ammoniak löslich war und durch Säurezusatz wieder ausgefällt werden konnte.

Durch mehrmaliges Uafüllen konnte sie aschefrei erhalten werden.

Die Verbrennung ergab :

C	=	57,30%
H	=	4,73%
N	=	6,13%

Vergleicht man die Werte, mit denen, die Malaguti für Huminsäure gefunden hat, (C = 57,64%, H = 4,70%) so besteht eine bemerkenswerte Übereinstimmung. Nur der Stickstoffgehalt ist um ca. 4 % höher. Dies rührt aber wohl daher, dass die Substanz bei der im Herstellungsprozess vorgenommenen Behandlung mit Salpetersäure teilweise nitriert wurde.

Die braune Substanz ist also im wesentlichen als ein Gemisch von annitrierten Huminsäuren anzusprechen."

Neben dem Sediment II erscheint auch bei Marokkophosphat ein fast weiss gefärbtes weiteres Sediment III, das sich nur äusserst langsam aus der Lösung absetzt, das zum allerkleinsten Teil aus den eben beschriebenen Oktadern, zum weitaus grössten Teil aus Gips - Hädelchen besteht.

Zusammenfassend kann über die Sedimentation gesagt werden

Das unterste Sediment I besteht aus dem unlöslichen Quarz sand. Das mittlere Sed. II ist sehr heterogen und besteht aus den schwerlöslichen Beimengungen des Rohphosphats und der organ. Bestandteile in Form von Huminsäuren. Das oberste Sed. ist wiederum

einheitlich und besteht aus Stoffen, die sich aus der salpetersauren Lösung ausgeschieden haben.

Die Lösung.

Durch die Differenz der im Rohphosphat enthaltenen Gesamtmenge eines Bestandteils und der im Rückstand bestimmten Menge desselben wurde die aufgeschlossene Menge des Bestandteils bestimmt und in Prozent der Gesamtmenge, dieses Bestandteils im Rohphosphat ausgedrückt auf die Ordinaten des Kurvenblattes N^o IV aufgetragen. Die Abszissen geben mit den Nummern der Aufschlüsse auch die steigende Menge Salpetersäure an.

Die Mindestmenge Salpetersäure, die notwendig ist um 99% der Gesamtphosphorsäure in Lösung zu bringen, beträgt bei Pebblephosphat und Marokkophosphat im günstigsten Falle 96 gr HNO_3 pro 100 gr Rohphosphat. Für Pebblephosphat trifft dies zu bei einem Aufschluss bei 30 und 90°; bei 60° sind zum vollständigen Aufschluss der Phosphorsäure 100 gr HNO_3 pro 100 gr Rohphosphat nötig. Marokkophosphat hat sein Optimum für den Säureverbrauch bei 60°, während es bei 90° 100 gr HNO_3 und bei 30° C sogar 104 gr HNO_3 benötigt um 99% der Phosphorsäure zu lösen. Die letztere Tatsache ist umso bemerkenswerter, als die geringe Menge von 77gr HNO_3 bei 30° C schon 92% der Phosphorsäure aus dem Marokkophosphat herauslöst, während dieselbe HNO_3 -Menge unter denselben Bedingungen bei Pebblephosphat nur zur Lösung von 79% der Phosphorsäure ausreicht. (Vgl. die Versuchsreihen 59 u. 69 auf Kurvenblatt N^o IV). Die Beimengungen (F, Fe_2O_3 , Al_2O_3) sind offenbar aus dem Pebblephosphat leichter herauszulösen als aus Marokkophosphat, bei welchem deshalb die Salpetersäure hauptsächlich zum Lösen der Phosphorsäure herangezogen wird; erst nachdem der grösste Teil (ca. 92%) der Phosphorsäure in Lösung gewonnen ist, wirkt eine weiter gesteigerte Salpetersäuremenge auf die genannten Beimengungen ein, sodass die restlichen 8 % P_2O_5 nur langsam in Lösung gehen. Diese bevorzugte Lösung der auch CaO enthaltenden Beimengungen äussert

sich auch in dem starken Auseinanderfallen der CaO - und P_2O_5 -
 (Vers. 69), welche in den übrigen Fällen parallel verlaufen
 oder gar zusammenfallen (Versuchsreihe 56 und 62). Einen auffallend
 parallelen Verlauf zeigen fast überall die Al_2O_3 und die F-Kurven.
 Während das Al und F des Pebblephosphats bei erhöhter Temperatur
 nahezu vollständig gelöst werden können (Versuchsreihe 56 und 62)
 zeigen dieselben Bestandteile des Marokkophosphats eine schwerere
 Löslichkeit, wie dies deutlich aus einem Vergleich der Kurven-
 blätter V und VI hervorgeht. Dort geben die Ordinaten wieder an
 wieviel Prozent der Gesamtmenge jedes Bestandteils aufgeschlossen,
 bzw. gelöst wurden, die Nummern über den Kurven beziehen sich
 auf die Aufschlussnummern der vorausgehenden Versuchsreihen und
 geben die Menge Salpetersäure an.

N ^o 1	Aufschluss mit	77,00 gr	HNO_3	p. 100	gr	Phosphat
N ^o 4	"	88.55 gr	"	"	"	"
N ^o 8	"	103.95 gr	"	"	"	"
N ^o 10	"	115.50 gr	"	"	"	"

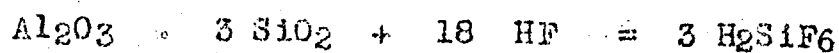
Die Löslichkeiten von CaO und P_2O_5 sind bei Pebblephos-
 phat von der Temperatur fast unabhängig, ebenso bei Marokkophos-
 phat, wenn die Salpetersäuremenge zu einem einigermaßen voll-
 ständigen Aufschlusse hinreicht. Ist weniger Salpetersäure vor-
 handen (Kurven mit N^o 1), so nimmt die Löslichkeit von P_2O_5 aus
 Marokkophosphat und damit auch von CaO mit steigender Temperatur
 ab, wegen der Löslichkeit von F und Al_2O_3 sehr stark zunimmt
 (siehe Kurvenblatt VI unten rechts). Man hüte sich also beim Auf-
 schluss von Marokkophosphat bei höherer Temperatur die Salpeter-
 säure zu knapp zu bemessen. Pebblephosphat benimmt sich unter den-
 selben Bedingungen ganz anders. Die prozentualen Löslichkeiten
 von P_2O_5 und F sind beinahe gleich und von der Temperatur nur
 wenig abhängig.

Die Bestandteile des Rohphosphats, deren Löslichkeiten in Salpetersäure von der Temperatur stark beeinflusst werden, sind Al_2O_3 , Fe_2O_3 und F und zwar ist diese Beeinflussung im allgemeinen bei Marokkophosphat stärker, als bei Pebblephosphat; im besonderen steigt die Löslichkeit des Aluminiums und Fluors von niederen Temperaturen bis zu 60° stark an. Darüber hinaus ist der Einfluss der Temperatur auf Marokko- und Pebblephosphat verschieden. Während bei Marokkophosphat die Löslichkeit des Aluminiums und Fluors von 60° bis 90° weiter wenn auch in geringem Masse ansteigt, so ist bei Pebblephosphat zwischen 60° und 90° eine Abnahme der Löslichkeit zu bemerken, die mit zunehmendem Salpetersäureüberschuss stärker in Erscheinung tritt.

Was den auffallend parallelen Verlauf der CaO und P_2O_5 -Kurven einerseits und jener der Al_2O_3 und F-Kurven andererseits betrifft, so ist diese Beobachtung für den ersten Fall ohne weiteres erklärlich, denn CaO und P_2O_5 liegen im Rohphosphat verbunden vor und das Zusammenfallen der beiden Kurven ist nichts anderes als ein Ausdruck für das Gesetz der konstanten Proportionen. Welche Bewandnis es mit der weitgehenden Anlehnung der Al_2O_3 -Kurve an die F-Kurve hat, geht aus folgendem hervor.

Es wurde aus einer Reihe verschiedener Lösungsversuche bestimmt, wieviel mal mehr Fluor als Al-oxyd jedesmal gelöst wurde und dabei für Marokkophosphat 3.40 und für Pebblephosphat 2.21 gefunden. Diese Zahlen berechtigen zu folgendem Schluss. Ein Teil des Al im Rohphosphat ist an Kieselsäure gebunden, denn

$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad 2\text{SiO}_2$ reagiert mit 12 HF zu $2 \text{H}_2\text{SiF}_6$,
 d. s. auf 102,2 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 12 \text{ F} = 228 \text{ Tl. d. s. } 2,23 \text{ mal soviel.}$
 Der entsprechende Faktor für Marokkophosphat spricht für folgende Reaktion :



mit dem theoretischen Faktor 3.42

Al_2O_3 : 2SiO_2 ist das Verhältnis von Al-oxyd und Kieselsäure im Ton, welcher tatsächlich auch in der Lagerstätte des Pebblephosphates gefunden wird.

Das alles besagt nichts anderes, als dass das im Rohphosphat vorhandene Aluminium wenigstens zum Teil als Silikat gebunden ist und dass dieser Teil nur durch Vermittlung der entstandenen Flußsäure in Lösung geht, wie es die obigen Reaktionsgleichungen besagen.-

Aufschluss mit 5%iger Salpetersäure

Versuchsreihen 70 u. 72.

Um einen weiteren Einblick in die Chemie des salpetersauren Phosphataufschlusses zu erhalten, wurden Aufschlüsse mit sehr verdünnter Salpetersäure (5%ig) angestellt. Die Resultate dieser Versuche sind in den Tabellen zusammengestellt. Eine graphische Darstellung der Ergebnisse ist auf dem Kurvenblatt VII wiedergegeben. Daraus ist das grundverschiedene Verhalten von Marokkophosphat und Pebblephosphat beim Aufschluss mit Salpetersäure zu ersehen. Marokkophosphat wird selektiv gelöst. Erst nachdem der grösste Teil des Calciumphosphats zersetzt ist werden Al, Fe und F in Lösung genommen. Dies tritt ein, wenn pro 100 gr Phosphat 77.25 gr HNO_3 zum Aufschluss verwendet wurde. Ein weiterer Zusatz von Salpetersäure wird zum allergrössten Teil zum Lösen der Verunreinigungen verbraucht. Es ist diese Säuremenge deshalb als die "kritische Säuremenge für Marokkophosphat" bezeichnet. Ferner ist aus der graphischen Darstellung deutlich zu ersehen, dass beim Marokkophosphat die hauptsächlichste Menge Al_2O_3 erst von dem Punkt an gelöst wird, wo auch das Fluor in Lösung geht, ein weiterer Beweis für die oben aufgestellte Behauptung, dass das Aluminium wenigstens zum Teil unter Mitwirkung der Flußsäure gelöst wird.-

Ganz anders verhält sich Pebblephosphat. Die Lösungskurven für P_2O_5 , Al_2O_3 und F verlaufen nebeneinander, die einzelnen Bestandteile werden gleichzeitig im selben Verhältnis gelöst. Insbesondere trifft dies für P_2O_5 , CaO und F zu, was auf den apatitischen Charakter des Pebblephosphats hinweist. Damit drängt sich auch der Verdacht auf, dass im Marokkophosphat die Phosphorsäure nicht als Apatit, sondern in einer anderen Form vorliegt. Daraus würde sich auch erklären, dass Marokkophosphat viel leichter aufzuschliessen ist, als Pebblephosphat.-

Einfluss der Salpetersäurekonzentration.

Zwei weitere Versuchsreihen wurden ausgeführt, wobei jeweils dieselbe Salpetersäuremenge, nämlich 92,7 gr HNO_3 pro 100 gr Phosphat, aber stets in verschiedener Konzentration zur Anwendung gelangte. Die Ergebnisse sind auf dem Kurvenblatt VIII graphisch aufgezeichnet. Auf der Abszissenachse sind die verschiedenen Konzentrationen der jeweils verwendeten Salpetersäure in Gewichtsprozenten angegeben.

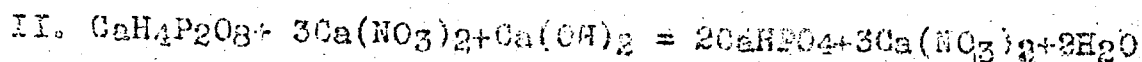
Auch hier zeigt sich ein Unterschied in dem Verhalten des Pebblephosphats vom dem des Marokkophosphats. Besitzt das Marokkophosphat eine "kritische Salpetersäuremenge", bei deren Überschreitung die P_2O_5 Ausbeute zugunsten des gelösten Fluors zurückgedrängt wird, so gibt es beim Pebblephosphat eine sogenannte "kritische HNO_3 -Konzentration", nämlich 27 Gew.-%, unterhalb welcher die Löslichkeit des Fluors bedeutend ansteigt und gleichzeitig die gelöste P_2O_5 -Menge fällt. (siehe Blatt VIII). Steigt die Konzentration der angewandten Salpetersäure über die kritische Konzentration hinaus, so steigt auch die Löslichkeit des Fluors beim Pebblephosphat, allerdings nur langsam und wenig.

Die P_2O_5 -Löslichkeit des Marokkophosphats wird durch die HNO_3 -Konzentration gar nicht beeinflusst, wogegen die Löslichkeit des Fluors mit der Salpetersäurekonzentration stark ansteigt.

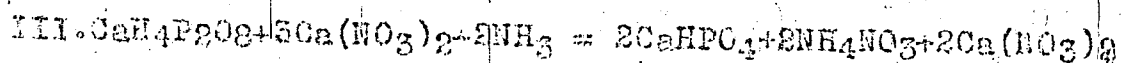
Die praktische Bedeutung, welche diesen Versuchen beizumessen ist, macht sich geltend, wenn man daran geht über den Weg des salpetersauren Aufschlusses von Rohphosphat Düngemittel herzustellen. So interessierte z.B. die Herstellung von Dicalciumphosphat nach folgendem Verfahren :



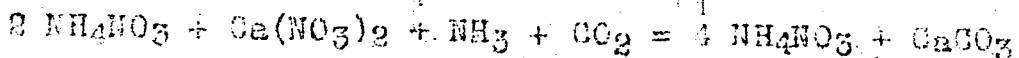
Aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch wurde durch Neutralisation mit Kalk oder NH_3 Präzipitat gefällt.-



oder



Das Präzipitat wurde von der Mutterlauge getrennt und letztere mit NH_3 und CO_2 behandelt um daraus NH_4NO_3 zu erhalten.



Bei diesem Verfahren tritt eine wesentliche Schwierigkeit auf, welche darin bestand, das Präzipitat vollständig citratlöslich zu machen, was unbedingt nötig war, da das Präzipitat nach seiner Löslichkeit in Ammonicitrat gehandelt wird. Es fiel aber in der Regel nur ein Produkt an, dessen Phosphorsäure zu 10-15% in Ammonicitrat unlöslich war, was einen grossen finanziellen Verlust bedeutete hätte.-

Durch eigene Versuche wurde festgestellt, dass diese schlechte Citratlöslichkeit in der Hauptsache durch den Fluorgehalt der salpetersauren Aufschluslösung verursacht wurde. Aus einer Lösung von reinem $Ca_3(PO_4)_2$ in Salpetersäure wird durch NH_3 ein Präzipitat gefällt, dessen Citratlöslichkeit 100% beträgt.

fügt man aber zu der reinen Tricalciumphosphatlösung in Form von Flußsäure soviel Fluor wie aus dem Phosphat gelöst werden kann, so wird die Citratlöslichkeit des daraus hergestellten Präzipitates auf 60-80% herabgedrückt und ausserdem werden auch andere rein physikalische Eigenschaften des Produktes ganz bedeutend verschlechtert. Deshalb musste beim Aufschliessen des Rohphosphates darauf geachtet werden möglichst wenig Fluor in Lösung zu urlagen. Nach unserer Kenntnis vom salpetersäuren Aufschluss war dies zu erreichen durch Einhalten bestimmter Aufschlussbedingungen. Beim Marokkophosphat existiert

1.) eine kritische Salpetersäuremenge, bei deren Überschreitung die P_2O_5 - Ausbeute zugunsten des Fluors zurückgedrängt wird,

2.) ist die Einhaltung einer möglichst niedrigen Temperatur zu beachten.

Auch bei Pebblephosphat hat man es in der Hand die Löslichkeit des Fluors zurückzudrängen, indem man die Salpetersäure nur in Konzentrationen von mehr als 25Gew.-% anwendet.-

Unter Einhaltung dieser Bedingungen wurden Aufschlusslösungen erhalten, aus welchen Präzipitat von mindestens 95 % Citratlöslichkeit gewonnen wurde.-

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

Die experimentellen Untersuchungen über den salpetersauren Aufschluss von Pebblephosphat und Marokkophosphat, die im vorstehenden beschrieben wurden, haben folgendes ergeben :

Das Verhalten von Marokkophosphat und Pebblephosphat bei der Behandlung mit Salpetersäure ist sehr verschieden voneinander.

Marokkophosphat ist im allgemeinen leichter aufzuschliessen, als Pebblephosphat. Ein ca. 90%iger Aufschluss ist bei Marokkophosphat mit weniger HNO_3 zu erreichen, als bei Pebblephosphat, weil aus letzterem die Beimengungen gleichzeitig mit der Phosphorsäure herausgelöst werden, während bei Marokkophosphat die Beimengungen in der Hauptsache erst dann in Lösung genommen werden, wenn die Phosphorsäure zum allergrössten Teil schon gelöst ist. Aus diesem Grunde sind aber auch die letzten Anteile P_2O_5 aus Marokkophosphat schwerer, d.h. nur mit einem grösseren Aufwand von Salpetersäure in Lösung zu bringen, als aus Pebblephosphat, da die angewendete Salpetersäure hauptsächlich zur Lösung der Beimengungen verbraucht wird.--

Die Temperatur hat nur einen geringen Einfluss auf die Löslichkeit von P_2O_5 und CaO , einen grossen Einfluss dagegen auf die Löslichkeit der Beimengungen, insbesondere, wenn bei Marokkophosphat die Salpetersäuremenge zu knapp bemessen war. Die hauptsächlichste Lösung des unerwünschten Fluors tritt ein bei Marokkophosphat, wenn die angewendete Menge Salpetersäure pro 100 gr Phosphat 77,25 gr HNO_3 überschreitet ; bei Pebblephosphat, wenn die Konzentration der angewendeten Salpetersäure geringer wird, als 25 Gew.-%ig.--

The first part of the report deals with the general principles of the theory of the structure of the atom. It is shown that the structure of the atom is determined by the laws of quantum mechanics and the laws of electrodynamics. The second part of the report deals with the application of these principles to the structure of the hydrogen atom. It is shown that the energy levels of the hydrogen atom are determined by the laws of quantum mechanics and the laws of electrodynamics.

The third part of the report deals with the application of these principles to the structure of the helium atom. It is shown that the energy levels of the helium atom are determined by the laws of quantum mechanics and the laws of electrodynamics. The fourth part of the report deals with the application of these principles to the structure of the lithium atom. It is shown that the energy levels of the lithium atom are determined by the laws of quantum mechanics and the laws of electrodynamics.

The fifth part of the report deals with the application of these principles to the structure of the beryllium atom. It is shown that the energy levels of the beryllium atom are determined by the laws of quantum mechanics and the laws of electrodynamics. The sixth part of the report deals with the application of these principles to the structure of the boron atom. It is shown that the energy levels of the boron atom are determined by the laws of quantum mechanics and the laws of electrodynamics.

Oppenheimer, 2, 11, 32, *Jacobs*

Versuchsreihe 52

Selbstreduzierer Aufschluss von Ammoniumphosphat ohne äußere Wärmezufuhr.

No.	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18		19		20		21		22		23		24		25		26	
	Eingewandte Menge Stearinsäure		Reaktionsgut		Nach 19 Stunden haben sich umgesetzt						Menge des klaren		Grad des Aufschlusses		Analyse des ungelösten Rückstandes																																					
	g		Vol. cm		Klars. H ₂ O		Sed. I		Sed. II		Sed. III		Gewicht des Unlöslichen		% P ₂ O ₅		% SiO ₂		% Al ₂ O ₃		% Fe ₂ O ₃		% Fluor		% SO ₂		% CO ₂																									
1	582	77.5	970	2	306	168	30	138	-	30.0	99.0	36.0	26.92	21.0	37.9	30.9	1.90	31.0	1.46	43.3	3.70	37.7	23.9	81.5	0.42	17.6																										
2	540	80.5	970	7	433	210	30	163	-	30.3	35.3	32.7	23.73	24.0	34.0	2.13	1.90	3.05	28.0	0.47	24.3	77.5	15.7																													
3	517	1000	2	750	210	30	150	-	31.0	36.8	46.85	19.25	23.4	3.20	1.64	5.33	34.25	1.05	23.7	23.4	61.0	31.7																														
4	501.5	1030	2	807	302	35	182	-	32.22	34.3	35.2	12.55	23.04	4.24	2.21	7.72	39.1	2.12	33.0	33.8	76.7	51.0																														
5	32.5	205	150	30	100	-	22.63	37.2	33.0	5.41	16.33	6.22	2.15	4.62	52.1	33.4	10.64	45.5	3.31	40.3	73.4	71.0																														
6	32.5	100	50	100	50	100	32.9	99.3	32.4	1.04	12.11	6.49	0.63	2.37	35.7	32.0	11.57	50.37	3.55	27.0	72.9	68.5																														
7	100.1	100	30	30	12.8	99.55	25.2	1.03	9.92	5.17	9.64	3.25	0.45	3.22	37.9	32.0	33.4	79.4	2.94	23.4	79.4	49.7																														
8	105.95	100	15	25	32.6	99.61	24.6	0.74	9.02	5.09	3.61	0.35	1.83	31.3	33.3	34.0	33.8	2.55	24.0	74.9	41.7																															
9	107.8	30	15	75	32.6	99.72	24.0	0.95	9.26	2.54	2.55	0.27	1.83	26.5	27.5	25.4	72.4	3.25	50.0																																	
10	113.1	30	15	63	32.9	99.72	24.0	0.95	9.26	2.54	2.55	0.27	1.83	26.5	27.5	25.4	72.4	3.25	50.0																																	

Versuchsreihe 62

Salpetersaurer Infusivlud von Magnokk-Phosphat ohne äußere Wärmezufuhr.

No.	Anzusetzende Menge Salpetersäure		Reaktionszeit	Nach 17 Stunden haben sich abgesetzt				Alante Grad			Analyse des ungelösten Rückstandes															
	ccm	g		Vol.-%	Klärsch. ccn	Flüss. ccn	Sed. ccn	Sed. mit ccn	Klärsch. ccn	Aufschl. ccn	Gewicht des Unlöslichen	% P ₂ O ₅		% CaO		% Al ₂ O ₃		% Fe ₂ O ₃		% Fluor		% SiO ₂		% SO ₂		
												1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
1	332.0	77.0	370	650	330	95	295	29.5	91.8	44.7	15.4	8.3	45.47	15.95	4.95	85.0	1.20	67.0	19.95	91.0	4.2	31.5	2.43	30.0		
2	315.0	84.0	370	700	270	90	330	28.2	95.1	37.0	10.92	4.90	44.84	13.1	5.73	81.8	1.44	67.5	22.95	91.0	4.5	31.5	3.42	30.2		
3	300.0	94.0	390	750	270	90	370	31.6	96.25	32.8	9.59	3.7	43.68	11.3	6.08	76.0	1.42	68.3	22.50	91.0	7.1	33.5	3.57	32.3		
4	271.0	109.0	400	785	300	90	345	32.1	97.3	31.2	7.29	3.7	42.67	10.5	6.61	78.6	1.51	68.9	25.3	91.0	4.7	34.5	3.57	33.8		
5	298.0	92.0	390	805	280	90	310	32.4	98.13	29.1	8.86	1.80	41.52	8.8	7.47	74.0	1.50	66.6	25.22	91.0	5.4	33.5	3.39	35.8		
6	315.0	85.0	390	860	280	90	310	31.7	98.60	28.4	8.92	1.56	41.97	7.4	8.08	69.0	1.55	68.5	26.45	91.0	4.3	35.5	3.45	35.0		
7	331.0	79.0	390	875	260	90	300	32.1	99.92	21.1	4.48	1.15	41.07	6.8	8.37	67.0	1.56	68.1	25.29	91.0	4.5	35.5	3.39	35.9		
8	349.0	73.0	390	915	164	4	300	32.2	99.04	21.0	3.91	0.98	40.02	6.6	8.60	69.5	1.50	69.5	25.95	91.0	4.3	35.5	3.15	35.9		
9	304.0	107.0	400	945	147	1	300	32.4	99.23	17.0	3.55	0.72	39.76	5.3	8.33	64.1	1.58	69.0	25.84	91.0	6.9	37.5	3.37	38.0		
10	498.0	115.0	400	1025	131	1	300	32.6	99.58	14.5	2.46	0.42	34.74	3.9	8.74	62.0	1.57	69.0	25.75	91.0	13.1	38.5	3.33	38.5		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
Angewandte Menge Steuersäure		Reaktionsgut		Nach 17 Stunden haben sich abgesetzt					Klare Lösung		Grad des Auf-		Analyse des ungelösten Rückstandes													
cm ³	g HNO ₃ pro 100 g Phosphat	Vol. cm ³	Aussehen	klare Lösung cm ³	Ges. Bodensatz cm ³	Sed. I cm ³	Sed. II cm ³	Sed. III cm ³	Dichte °/Bé	Acidität	Schlussses %	Gew. des ungelöst.	% P ₂ O ₅		% CaO		% Al ₂ O ₃		% Fe ₂ O ₃		% Fluor		% SiO ₂		% SO ₃	
													1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
1	332	940		810	130	40	0	keine scharfe Vermischung Sed. III mit Sed. II	30,9	5,8	84,2	45,5	27,62	15,8	37,9	15,3	1,13	20,7	1,59	34,5	3,48	19,2	28,5	56,7	0,36	11,1
2	348,6	930	n	820	110	35	75		31,5	6,0	83,1	44,45	26,56	13,9	36,62	13,6	1,40	15,3	1,28	25,0	3,18	16,0	26,6	60,8	0,33	9,3
3	365,2	950	p	850	100	35	65		32,5	6,1	89,9	38,85	23,37	10,1	32,24	9,6	1,62	14,5	1,56	25,6	3,02	12,6	32,2	60,8	0,31	7,1
4	381,8	975	n	875	100	30	69		32,7	6,2	92,94	39,95	20,14	7,06	28,1	7,0	1,52	11,1	1,91	25,6	2,42	8,2	33,9	59,8	0,36	6,87
5	398,4	980		865	117	20	95	2	33,0	6,3	95,76	25,85	13,96	4,24	21,59	4,65	2,73	17,25	1,95	22,4	4,57	13,4	48,8	62,3	1,16	18,6
6	415,0	990		910	83	18	62	3	33,6	6,4	97,15	21,55	11,21	2,85	17,86	3,2	1,41	10,6	3,81	36,8	4,44	10,8	51,8	56,7	1,29	17,7
7	431,6	1030	n	945	88	10	75	3	33,5	6,9	99,85	15,65	0,85	0,15	3,95	0,5	2,78	7,4	3,32	23,3	3,45	6,3	73,5	59,3	1,40	14,0
8	448,2	1055	p	1005	50	10	36	4	33,5	7,6	99,83	10,45	0,87	0,17	4,89	0,67	3,19	12,8	2,77	20,2	4,76	8,87	71,2	60,3	1,84	19,2
9	464,8	1060	n	1020	40	10	26	4	33,6	8,0	99,87	15,6	0,69	0,13	4,31	0,56	2,25	8,60	2,71	18,8	4,65	8,18	72,75	58,8	1,62	16,1
10	498,0	1095		1055	40	10	25	5	34,0	9,2	99,95	12,7	0,36	0,05	0,75	0,07	1,28	4,0	2,84	16,1	0,91	1,25	82,15	53,7	0,39	3,1

Salpetersaurer Aufschluß von Marokko-Phosphat bei 60 °C

1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18		19		20		21		22		23		24		25		26	
Angewandte Menge Steuersäure		Reaktionsgut		Nach 17 Stunden haben sich abgesetzt		Klare Lösung		Grad des Aufschlusses		Gew. des Unauflöser		Analyse des ungelösten Rückstandes		% P ₂ O ₅		% CaO		% Al ₂ O ₃		% Fe ₂ O ₃		% Fluor		% SiO ₂		% SO ₃																									
Nr	g HNO ₃ pro 100 g Phosphat	Vol. cm ³	Aussehen	klare Lösung cm ³	Ges. Bodensatz cm ³	Sed. I cm ³	Sed. II cm ³	Sed. III cm ³	Dichte o/16	Acidität	Grad des Aufschlusses %	Gew. des Unauflöser	% P ₂ O ₅		% CaO		% Al ₂ O ₃		% Fe ₂ O ₃		% Fluor		% SiO ₂		% SO ₃																										
													1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2																									
1	332	925	trüblich	665	260	35	225	0	30,5	4,4	82,6	52,15	22,12	47,97	1,99	0,91	9,23	6,10	1,67	27,9																															
2	348,6	930	trüblich	600	330	27	303	0	31,5	4,8	86,3	44,25	25,97	46,29	3,31	0,91	10,43	6,45	2,49	27,7																															
3	365,2	940	trüblich	700	240	20	220	0	32,2	5,0	90,6	33,95	23,42	45,78	3,10	1,10	12,60	7,85	2,41	22,5																															
4	381,8	970	trüblich	780	190	12	178	0	32,0	5,2	94,1	27,85	17,78	41,63	4,48	1,24	16,1	10,93	3,52	27,2																															
5	398,4	965	trüblich	765	200	5	195	0	32,5	5,4	93,0	23,15	25,63	46,23	2,74	0,96	11,2	7,70	1,84	11,7																															
6	415,0	985	trüblich	810	175	1	174	0	33,7	5,6	99,73	9,85	2,33	31,65	5,20	2,04	22,77	21,9	7,65	19,2																															
7	431,6	995	trüblich	895	100	1	98	1	33,1	5,9	98,88	14,95	6,28	33,92	5,92	2,08	22,02	16,10	5,81	27,9																															
8	448,2	1035	trüblich	930	105	1	103	1	33,0	6,5	99,4	15,35	3,37	35,52	5,94	2,06	24,23	18,45	6,36	27,0																															
9	464,8	1055	trüblich	955	100	1	98	1	32,8	7,0	99,55	13,75	2,76	35,66	5,63	1,91	24,78	18,20	5,66	21,5																															
10	498,0	1080	trüblich	985	96	1	93	2	33,1	8,4	96,7	22,25	12,62	39,61	4,16	1,64	17,97	13,85	5,37	33,0																															

Salpetersaurer Aufschluss von Phosphat bei 90 °C

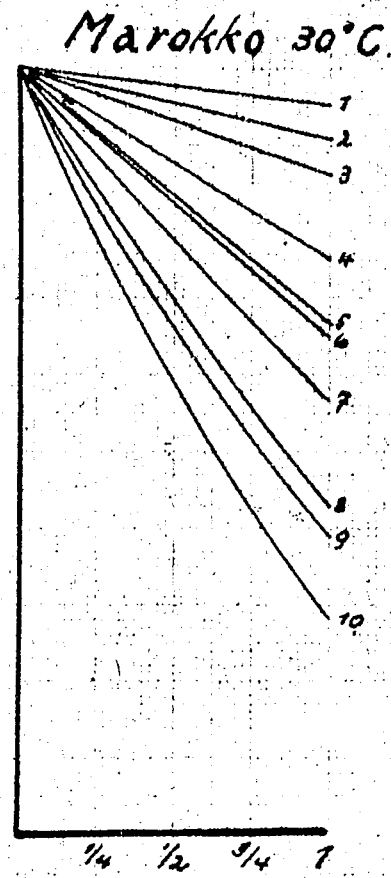
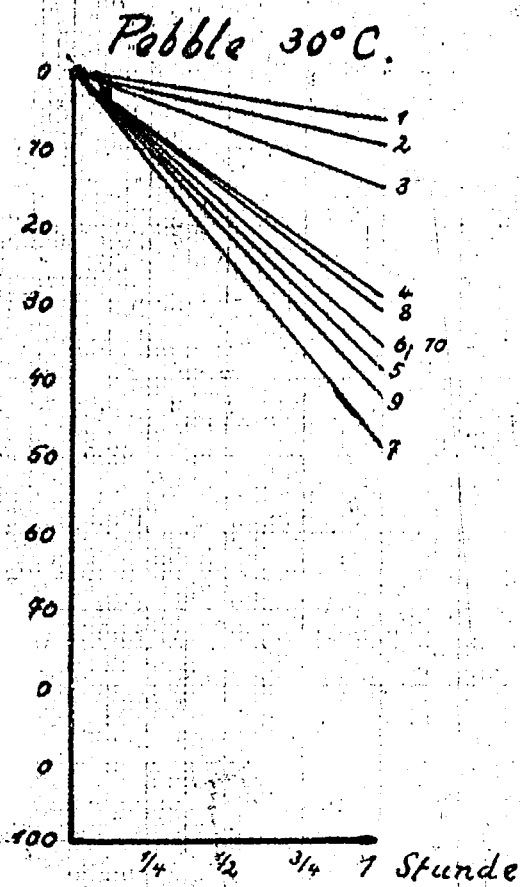
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26		
Angewandte Menge Steiner-säure		Reaktion gut	Nach 17 Stunden haben sich abgesetzt			Dichte der Lösung	Grad des Aufschlusses	Analyse des ungelösten Rückstandes																			
g HNO ₃ pro 100 g H ₂ O		Ausser Vol. cm ³	klare Gas. Lösl. cm ³	Sed. I cm ³	Sed. II cm ³	Sed. III cm ³	° B _e	Aufschluss		Gewicht des Unge-lösten	% P ₂ O ₅		% CaO		% Al ₂ O ₃		% Fe ₂ O ₃		% Fluor		% SiO ₂		% SO ₂				
											1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
1	332	77	860	750	115	40	(10)	55	29,0	32,8	53,5	37,25		39,15		0,95		0,69		3,03		24,33				0,22	
												17,2		17,0		13,5			16,5		31,7				66,0		
2	340, 680, 35	350	880	780	90	43	(10)	43	29,5	36,75	44,5	35,31		35,2		0,84		0,75		3,37		27,3				0,21	
												13,25		13,0		9,2			14,5		33,0				33,5		
3	335, 2 34, 7	350	885	805	85	33	(10)	37	31,0	39,4	38,5	33,33		32,5		0,72		0,71		2,93		22,06				0,10	
												10,60		10,5		7,4			12,3		37,3				55,7		
4	331, 2 33, 35	360	890	800	70	35	10	25	31,9	32,5	31,8	30,53		26,0		0,67		0,68		2,59		44,3				0,23	
												7,70		7,6		5,3			9,7		30,7				72,2		
5	333, 4 32, 4	370	915	835	63	25	13	15	32,8	37,03	19,0	12,08		17,6		0,77		0,92		1,94		62,07				0,14	
												2,97		2,9		3,6			8,2		95,6				63,6		
6	411, 2 34, 35	380	935	855	31	11	15	5	34,0	39,06	17,1	4,65		6,5		0,53		0,64		1,08		76,92				0,10	
												0,84		0,83		1,4			6,45		97,9				67,5		
7	431, 6100, 1	360	935	855	33	10	12	1	34,0	39,03	16,1	0,36		2,4		1,21		0,79		2,33		85,9				0,75	
												0,07		0,27		4,8			5,7		95,8				71,2		
8	445, 2 1000 103, 35	360	970	890	21	10	10	1	34,2	39,34	16,1	0,31		2,65		0,62		0,78		2,36		85,4				0,93	
												0,06		0,35		2,7			5,6		94,8				70,8		
9	464, 5107, 31050	360	1050	970	10	10	9	0	34,6	39,90	16,2	0,23		1,32		0,83		0,67		1,77		89,4				0,58	
												0,04		0,16		3,1			4,6		97,0				70,2		
10	498 115, 8 1130	360	1180	1100	19	10	8	0	35,2	39,93	16,2	0,34		5,56		2,05		0,41		6,03		74,8				2,05	
												0,07		0,83		9,1			3,3		87,6				70,2		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26		
No.	Ingewandte Menge Steuere Säure		Reaktionsgut	Nach 17 Stunden haben sich abgesetzt				Dichte der Lösung	Grad des Aufschlusses	Gewicht des Unge- lösten	Analyse des ungelösten Rückstandes																
	ccm	HNO ₃		Vol. ccm	Aus- se- hen	Gas- klare Lösung	Boden- satz ccm				Sed. I ccm	Sed. II ccm	Sed. III ccm	% P ₂ O ₅		% CaO		% Al ₂ O ₃		% Fe ₂ O ₃		% Fluor		% SiO ₂		% SO ₃	
														1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
1	332	77	960		815	145			30.5	22.5	49.4	29.71		48.72		2.25		0.33		8.51		5.40		2.10			
2	348.6	80.85	1003	u	875	150			31.7	85.1	42.8	29.19		48.08		2.03		0.35		8.37		5.9		2.63			
3	365.2	84.7	1025	l	905	122	60	62	32.1	90.1	32.5	25.58		47.10		2.95		0.45		11.12		7.6		3.0			
4	382.5	88.55	1030	u	900	130	60	70	32.5	92.3	28.7	23.47		44.10		3.19		0.42		12.05		7.95		4.02			
5	398.4	92.45	1050	e	960	90	30	60	34.0	96.98	21.5	11.84		55.83		5.45		0.45		19.38		10.53		5.69			
6	415.0	96.25	1080	e	1000	80	20	50	34.0	97.64	17.2	11.48		33.59		5.21		0.35		17.86		13.25		6.87			
7	431.6	100.1	1060	e	987	73	5	68	34.5	99.40	14.9	3.37		38.65		6.39		0.49		23.48		15.15		7.76			
8	448.2	103.25	1190		1137	55	1	52	33.8	99.69	11.7	2.25		25.18		6.14		0.40		22.20		18.69		8.17			
9	464.8	107.8	1130	braun	1075	55	1	10	34.0	99.84	9.9	1.38		24.56		5.67		0.41		21.89		22.79		8.02			
10	498.0	115.5	1190	dunkel	1120	70	1	20	36.0	99.71	12.1	2.02		24.00		5.94		0.46		22.04		19.57		8.94			

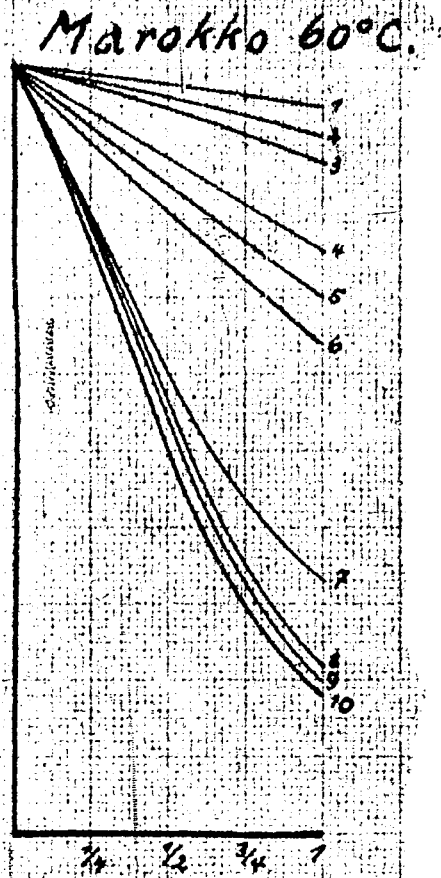
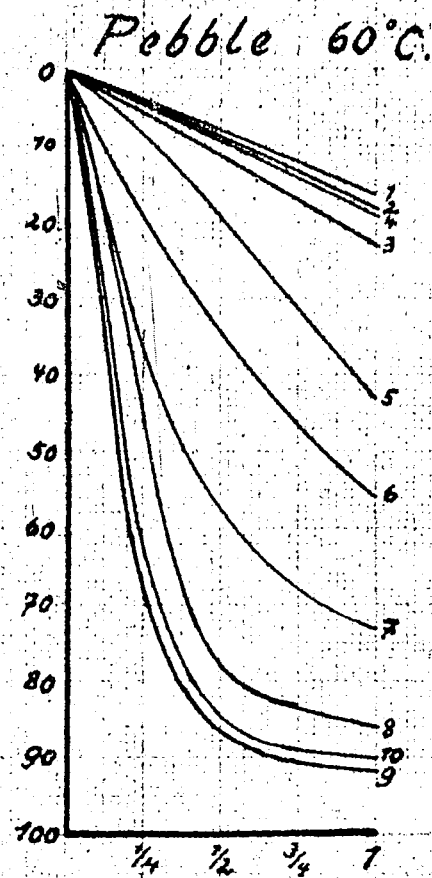
Aufschluß von Pebble-Phosphat mit 5%iger Salpetersäure.

Nr	Gr.	Menge angewandter Salpetersäure		Rückstand gewaschen		Grad des Aufschlusses %	Analyse				des Rückstandes						
		reine 5%ige HNO ₃	g HNO ₃ pro 100 g Phosph.	g HNO ₃ Ge-wicht auf 100 g Phosph.	Gew. be-zogen auf 100 g		% P ₂ O ₅	% CaO	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% Fluor	% SiO ₂		% SO ₃			
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
1	50	154,5	7,725	154,5	40,9	204,5	18,2	33,85	47,79	1,84	0,95	3,91	6,96	0,6			
								81,8	81,8			33,0	87,0	91,0	73,3		
2	50	309	15,45	30,90	32,32	61,5	36,4	33,43	46,96		1,03	4,01	8,26	0,54			
								63,6	63,6			73,5	73,5	68,8			
3	50	463,5	23,175	46,35	27,01	35,0	47,7	32,89	45,92	1,97	1,17	3,89	10,01	0,40			
								52,3	51,2			65,6	71,0	59,8	69,6		
4	125	1545	77,25	91,8	53,3	106,6	60,5	31,43	43,85	1,86	1,56	3,88	13,18	0,47			
								39,5	39,0			51,7	64,0	47,0	72,3		
5	125	1932	96,60	77,25	33,9	67,8	77,1	28,74	39,56	2,73	2,00	3,39	18,54	0,35			
								22,9	22,1			45,7	60,2	26,1	65,0		
6	125	2312	115,87	92,7	29,0	58,1	82,8	26,07	35,65	2,80	2,14	3,12	25,3	0,59			
								17,2	16,7			38,6	53,9	19,9	73,3		
7	125	2704	135,19	108,15	11,5	23,0	97,97	7,50	8,62	4,85	4,98	1,69	63,48	0,58			
								2,03	1,65			27,5	51,4	4,42	75,3		
8	250	6180	309,0	123,6	19,4	19,4	99,67	1,48	0,49	3,84	5,71	1,26	76,45	0,25			
								0,35	0,08			18,4	50,0	2,75	76,5		
9	250	6953	347,6	139,05	18,8	18,8	99,72	1,28	0,39	3,79	5,70	0,95	76,69	0,29			
								0,26	0,06			17,6	48,0	2,03	74,3		
10	250	7725	386,25	154,5	17,7	17,7	99,74	1,25	0,35	3,37	6,11	0,94	76,51	0,26			
								0,26	0,05			14,7	48,5	1,89	69,6		

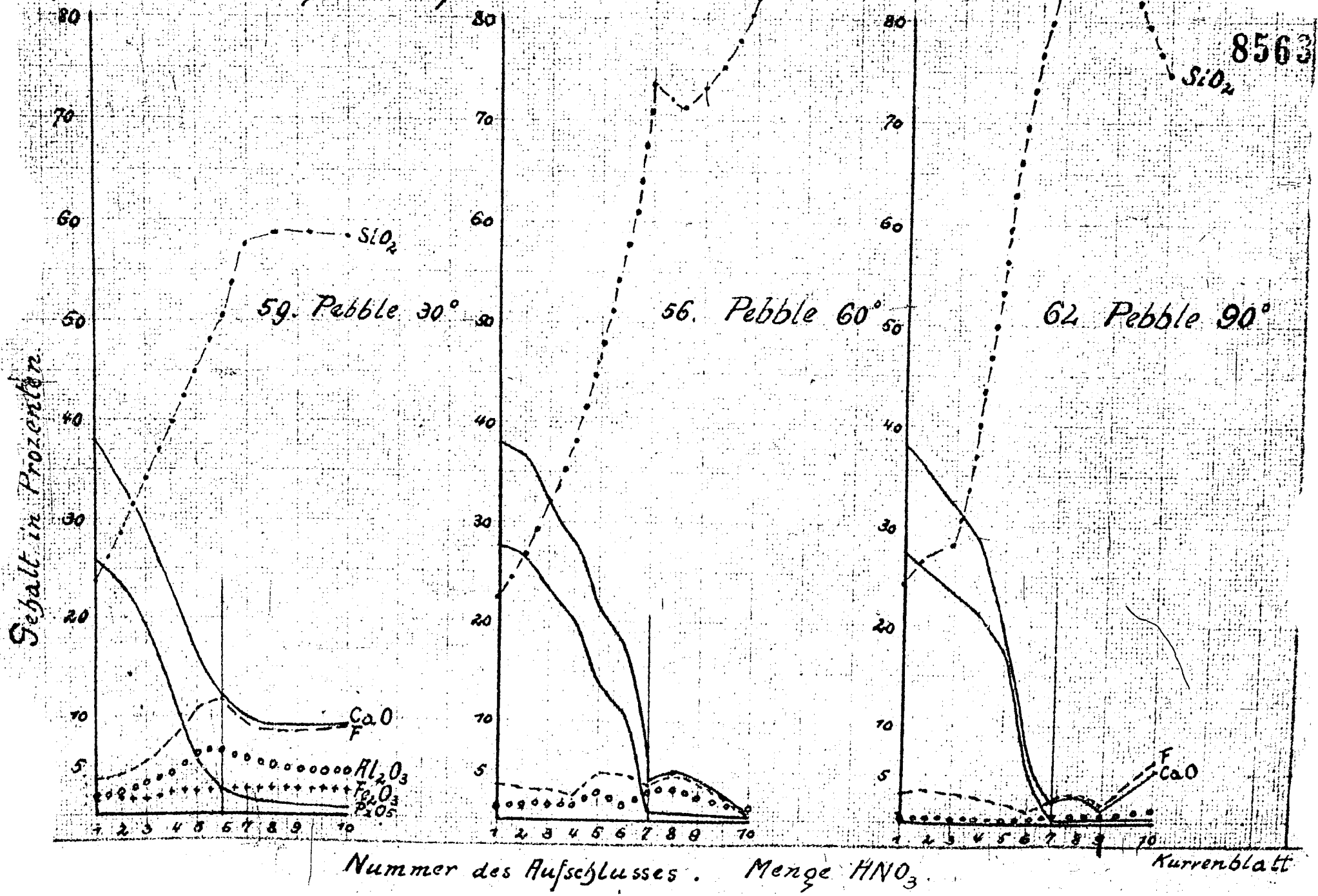
Absetzgeschwindigkeit.



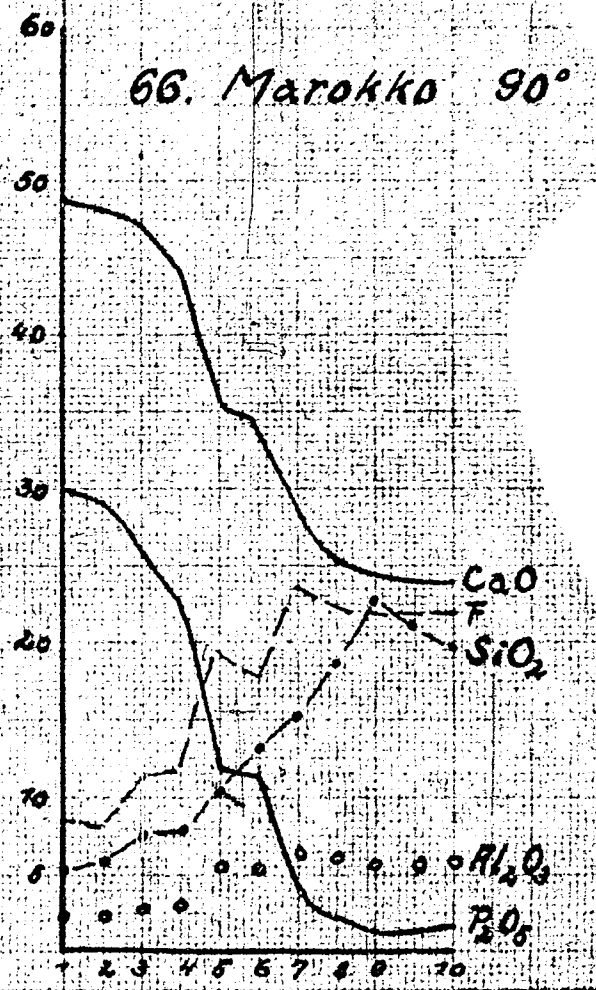
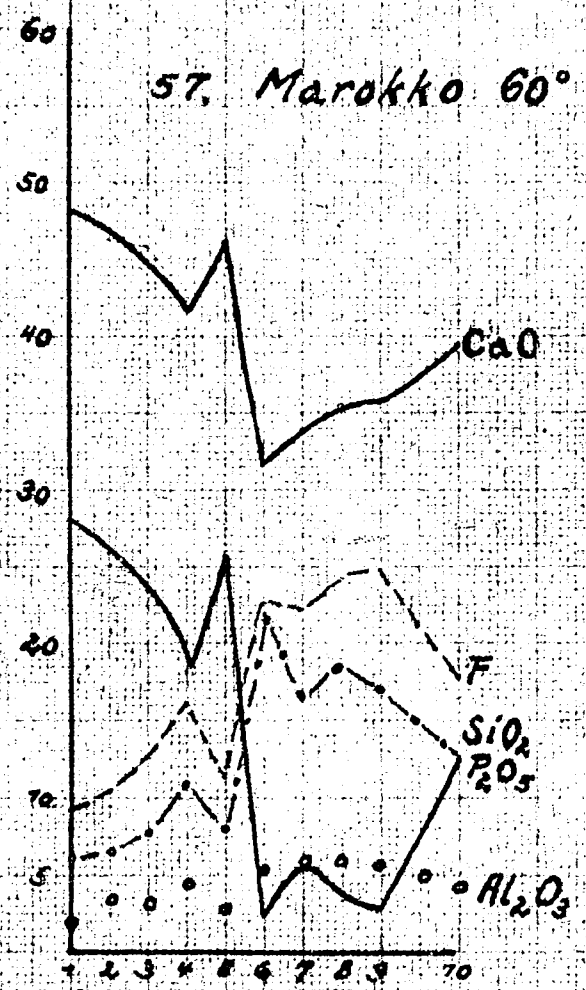
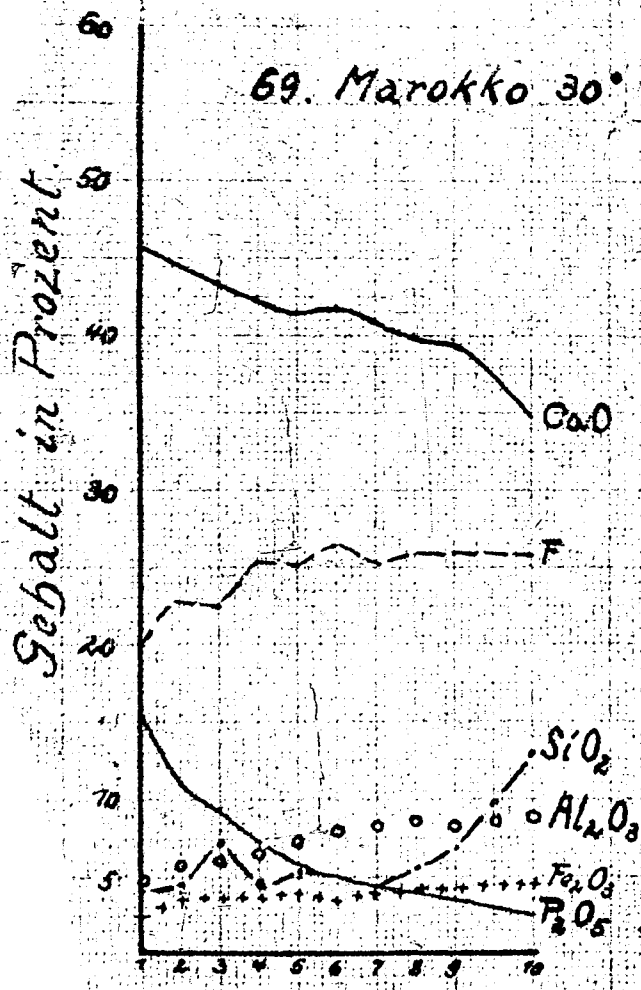
Volum % geklärt



Zusammensetzung des ungelösten Rückstandes.



Zusammensetzung des ungelösten Rückstandes.

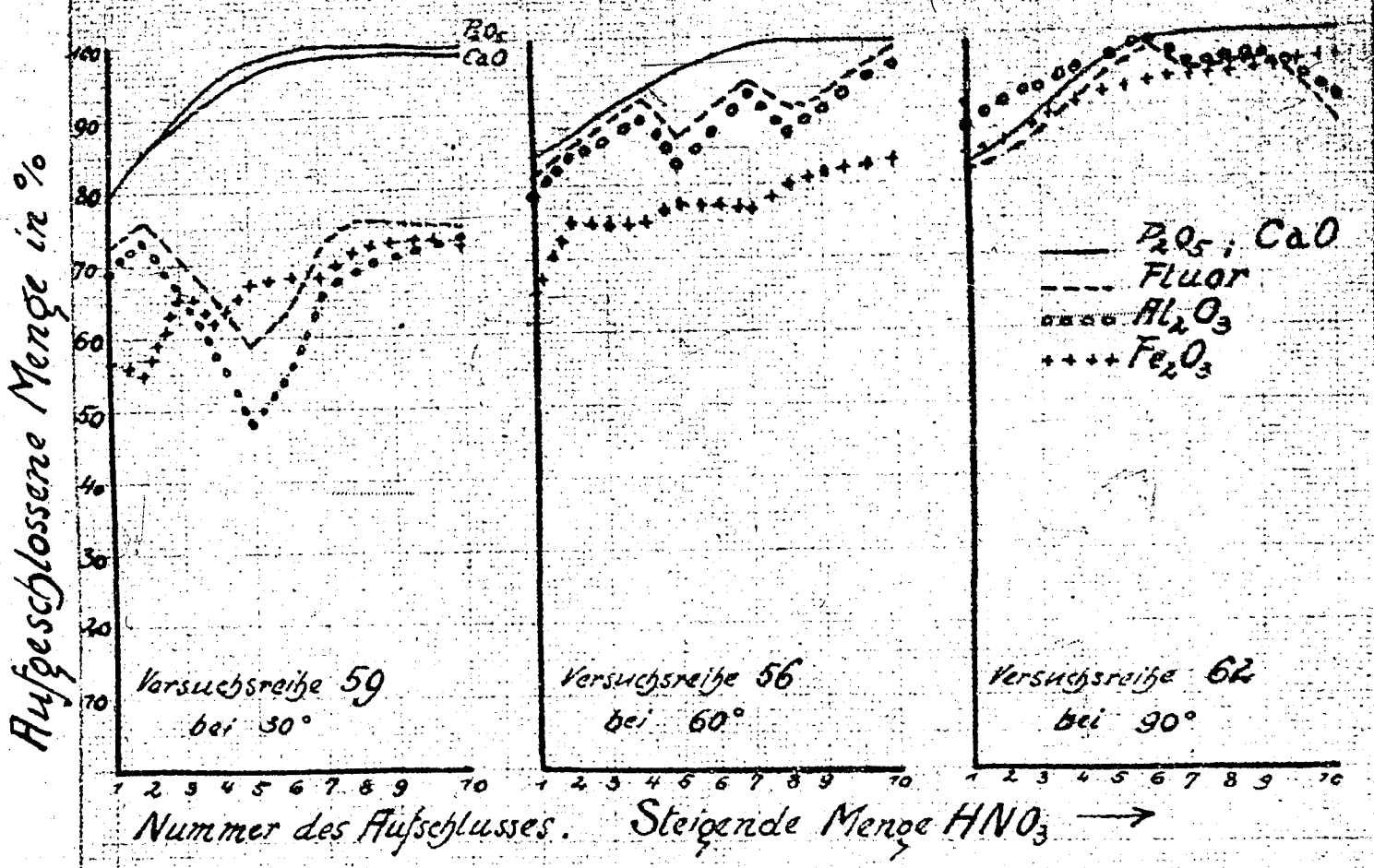


Nummer des Aufschlusses.

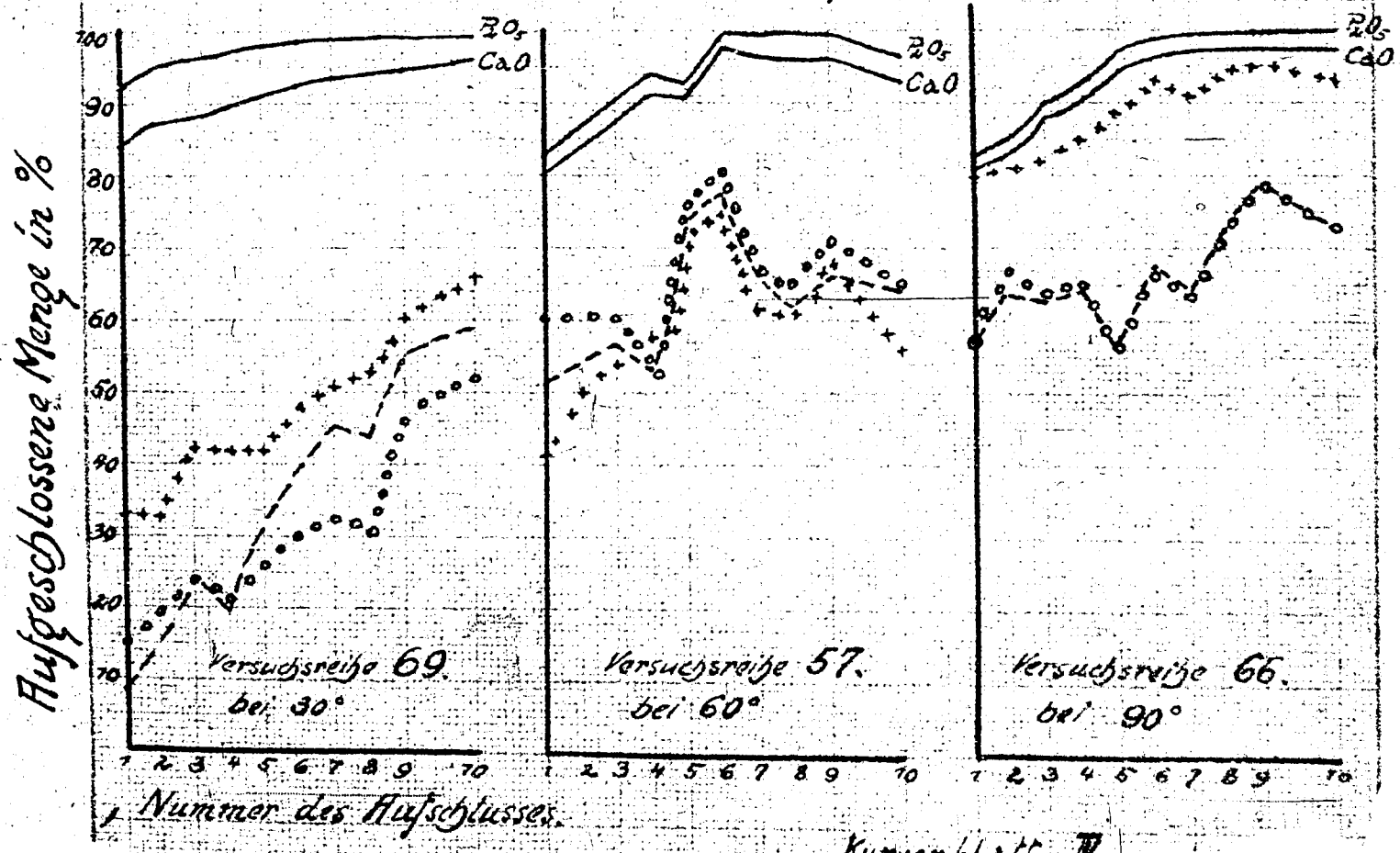
Menge HNO₃.

Kurvenblatt III

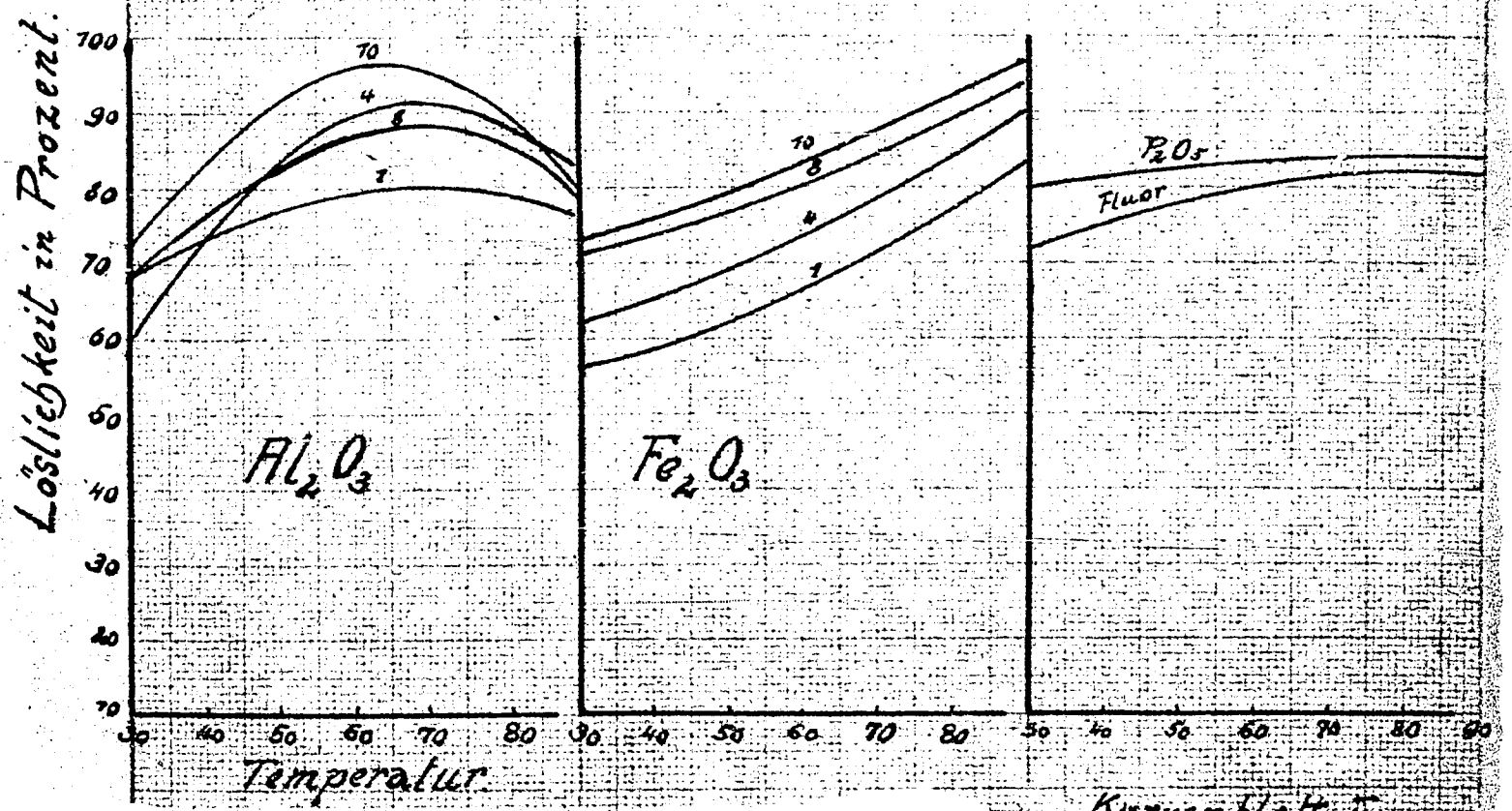
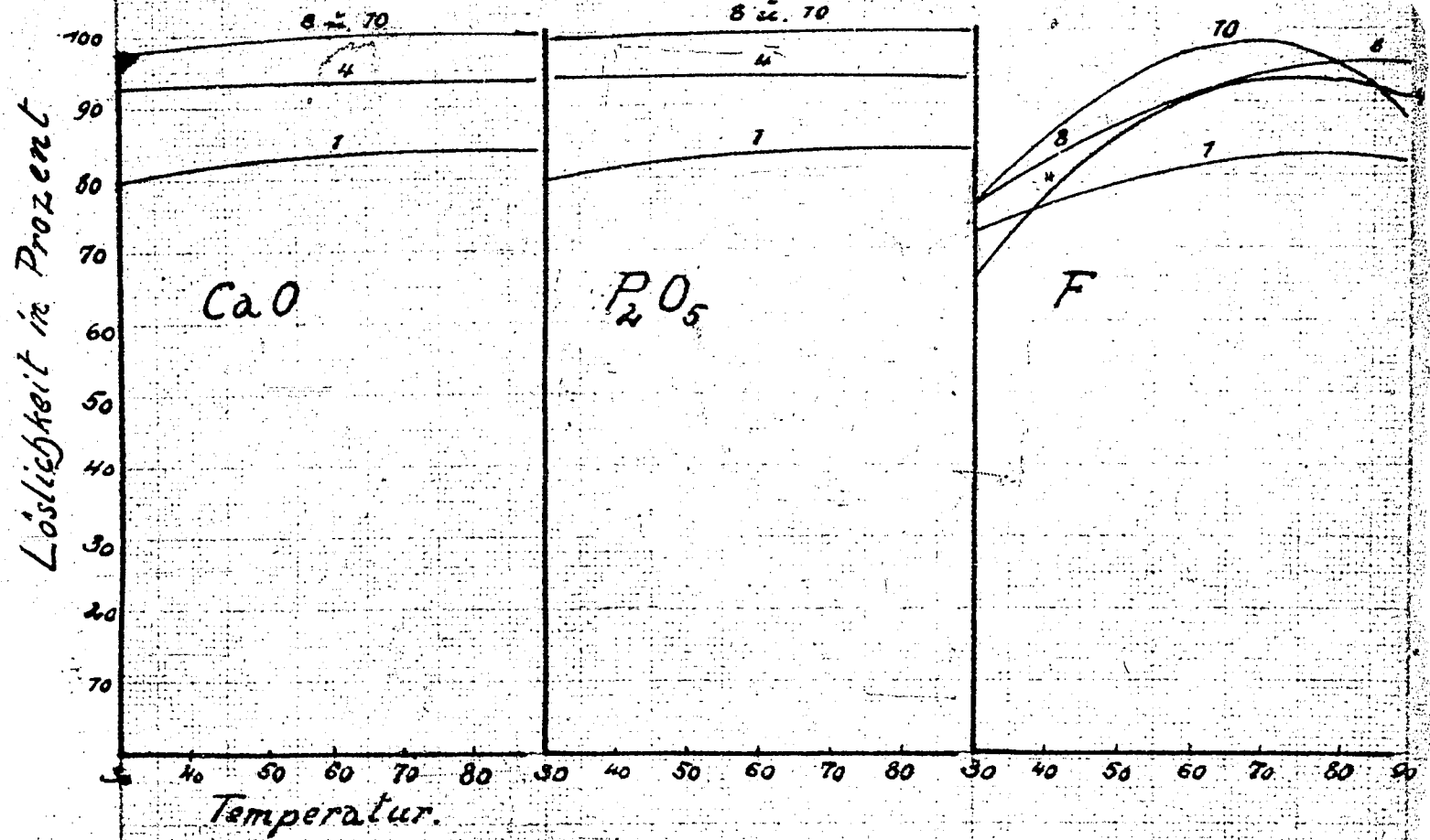
Abhängigkeit der Löslichkeit von der Salpetersäuremenge.
 Pebble Phosphat. 8565



Marokko - Phosphat.

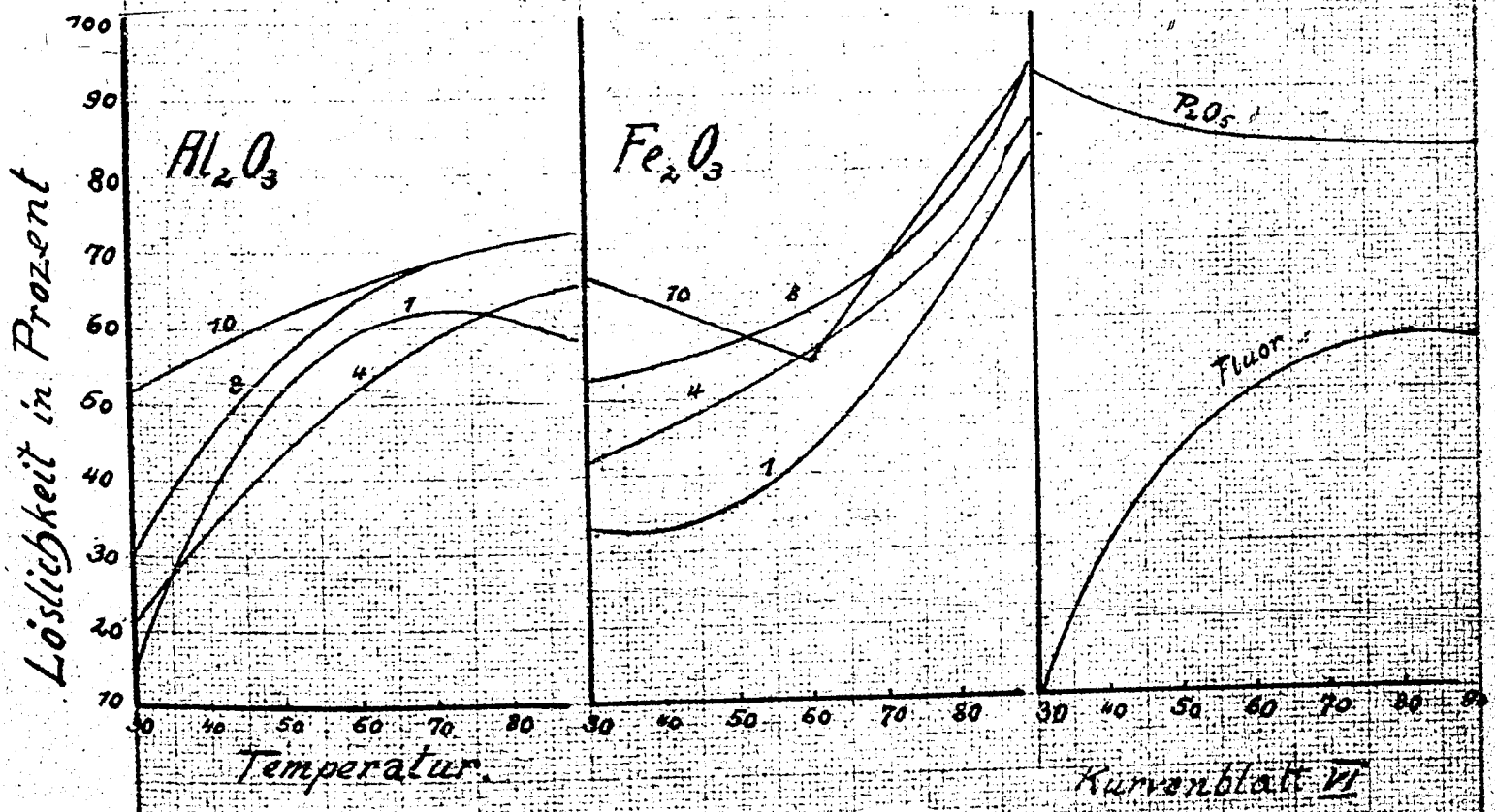
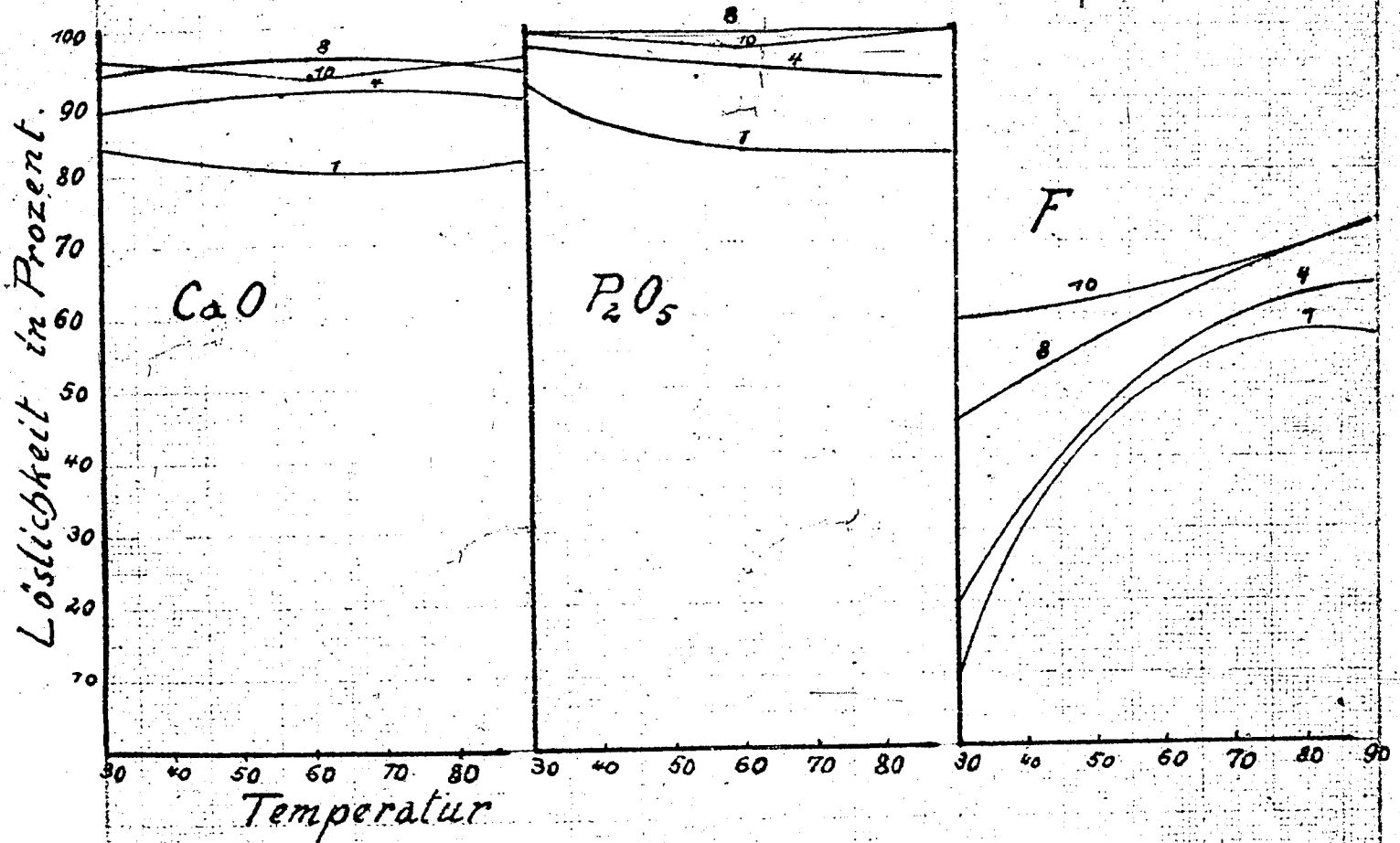


Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur. Pebble Phosphat.



Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur.
 Marokko-Phosphat

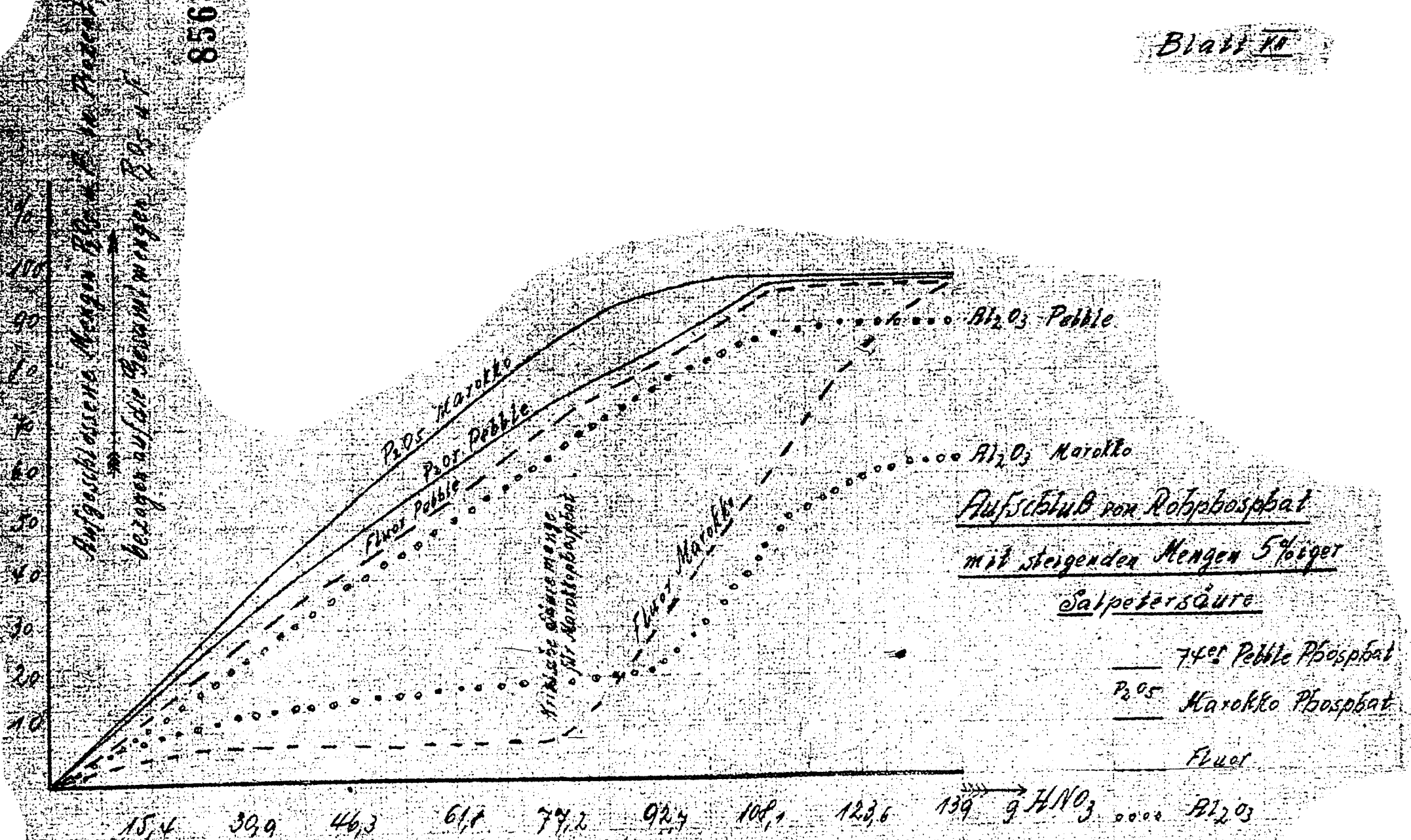
8567



Kurvenblatt VI

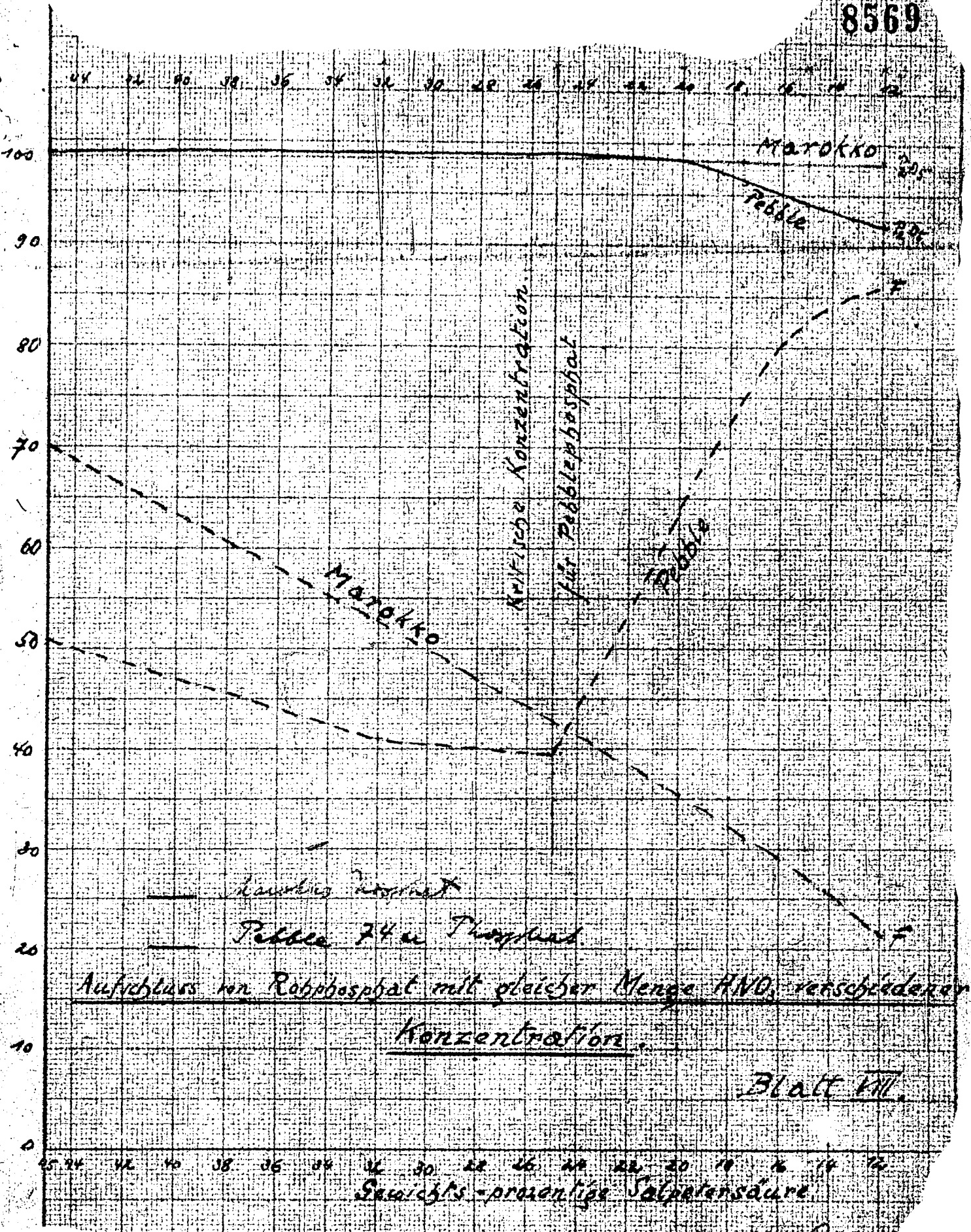
8568

Blatt 10



Aufgeschlossener Stickstoff N_2O_5 in Feuer in % bezogen auf die Gesamtstickstoffmenge N_2O_5

8569



Aufschluss von Rohphosphat mit gleicher Menge HNO_3 verschiedener Konzentration.

Blatt III.

Gewichts-prozentige Salpetersäure

Leber.

Anhang: Zusammenstellung der bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Düngemitteln, welche von halpetersäurem Aufschluß von Kalkphosphat ausgehen.

No.	Patent	Jahr	Erfinder bzw. Patent-Inhaber	Aufschluß mit	Weiterbehandlung	Endprodukt enthält
1	A.P. 75 271	1866	Horsford		+ H ₂ SO ₄ ; Gips abgetrennt, HNO ₃ d. Erhitzen ausgetrieben	CaH ₄ (PO ₄) ₂
2	F.P. 272 534	1897	Coignet		wie Superphosphat	CaH ₄ P ₂ O ₈ +Ca(NO ₃) ₂
3	E.P. 28 866	1905	Schlutius	HNO ₃ + Kalisalze	sodaß ein festes Endprodukt entsteht	CaH ₄ (PO ₄) ₂
4	F.P. 373 951	1906	Savigny		wie Superphosphat	do.
5	F.P. 378 951	1906	Coignet		eindampfen zur Kristallisation eines Gemisches aus Ca(NO ₃) ₂ u. CaH ₄ P ₂ O ₈ , aus der Mutterlauge wird durch Ca(OH) ₂ Präzipitat gefällt	1.) Ca(NO ₃) ₂ + CaH ₄ P ₂ O ₈ 2.) CaHPO ₄
6	F.P. 389 864	1907	Guy	Stickoxyden	4CaCO ₃ sodaß Ca ₃ (PO ₄) ₂ in fein verteiltem Zustand entsteht.	Ca ₃ (PO ₄) ₂
7	DRP. 224 680	1908	Räber	10%iges HNO ₃	+ Na ₂ CO ₃ Präzipitat abgetrennt, Mutterlauge auf NaNO ₃ verarbeitet.	1.) CaHPO ₄ 2.) NaNO ₃
8	A.P.I. 011 909	1911	Morsk Eyde		+ Ca(OH) ₂ das entstehende CaHPO ₄ wird von der Kalksalpeterlösung abgetrennt oder zusammen mit derselben auf trockenes Produkt verarbeitet.	1.) CaHPO ₄ 2.) Ca(NO ₃) ₂
9	F.P. 469 449	1913	do.		+ (NH ₄) ₂ SO ₄ ; abtrennen des Gipses; Neutralisation mit NH ₃	1.) (NH ₄) ₂ HPO ₄ 2.) NH ₄ NO ₃
10	A.P.I. 035 909	1913	Sachbach	Stickoxyde	direkt zu einem festen Produkt	
11	A.P.I. 057 876	1913	Peacock	Stickoxyde	sollen eine wässrige Suspension von Hochphosphat im Präzipitat und Ca(NO ₃) ₂ -Lösung überführen	1.) CaHPO ₄ 2.) Ca(NO ₃) ₂
12	A.P.I. 068 145	1913	Braun	60%iges HNO ₃	wie Superphosphat	CaH ₄ P ₂ O ₈ +Ca(NO ₃) ₂
13	DRP. 332 215	1917	B.A.S.-F.	übersch. HNO ₃	+ (NH ₄) ₂ CO ₃ + NH ₃ ; evtl. abtrennen des ausgefallenen Ca-Salzes (CaHPO ₄ ; CaCO ₃) von der Ammonitratlösung	1.) CaHPO ₄ 2.) NH ₄ NO ₃ 3.) CaCO ₃
14	Schweis. 86 567	1918	Nydegger	50-60%ige HNO ₃	+ Kalk zu einem festen Produkt	CaHPO ₄ + Ca(NO ₃) ₂
15	DRP. 405 332	1918	Wendland	HNO ₃ + Alkalisulfate	direkt zu einem festen Produkt	CaH ₄ P ₂ O ₈ ; HNO ₃
16	DRP. 337 154	1919	B.A.S.-F.		+ hochkonzentr. HNO ₃ , sodaß Ca(NO ₃) ₂ 4 H ₂ O auskristallisiert, abtrennen von der Mutterlauge der HNO ₃ aus derselben.	1.) Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O 2.) H ₃ PO ₄
17	F.P. 546 155	1922	Verfahrenst. Produkte	HNO ₃ in begrenzter Menge	sodaß nur die Karbonate und Oxyde in Nitrate, das Ca ₃ (PO ₄) ₂ in CaHPO ₄ übergeht.	CaHPO ₄ ; Ca(NO ₃) ₂
18	DRP. 389 625	1923	Streicher	HNO ₃ u. (NH ₄) ₂ SO ₄	im Verhältnis 2HNO ₃ : 3(NH ₄) ₂ SO ₄ . direkt zu einem festen Produkt.	(NH ₄) ₂ HPO ₄ ; NH ₄ NO ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄
19	P.A. J29 916	1925	AgCa	HNO ₃ + H ₂ SO ₄ (u./oder H ₃ PO ₄)	mit NH ₃ neutralisiert, sodaß alle P ₂ O ₅ citratlöslich wird; Zusatz von Kali.	CaHPO ₄ + NH ₄ NO ₃
20	P.A. V22 982	1927	Vöckelius	HNO ₃ + (NH ₄) ₂ SO ₄ + KCl	direkt zu einem festen Produkt.	NH ₄ H ₂ PO ₄ ; KNO ₃ NH ₄ Cl, CaSO ₄ 2 H ₂ O
21	F.P. 631 233	1927	Dilgenroth		+ (NH ₄) ₂ SO ₄ oder Alkalisulfat; Gips abgetrennt, Filtrat mit NH ₃ neutralisiert und eingedampft.	(NH ₄) ₂ HPO ₄ ; NH ₄ NO ₃

Nr	Patent	Jahr	Erfinder -bezw. Patent -- Inhaber	Aufschluß		Weiterbehandlung	Endprodukt enthält
					mit		
22	Kan.P. 296 591	1928	Thorsell		HNO ₃ + Alkalisulfat	abtrennen des Gipses; Neutralisation mit NH ₃ und eindampfen	(NH ₄) ₂ HPO ₄ ; KNO ₃
22a	E.P. 315 142	1928	B.A.S.F.			mittels Kalkmilch Präzipitat fällen; das Filtrat davon nur teilweise mit K ₂ SO ₄ umsetzen; Gips abfiltrieren, Filtrat eingedampft u.d.erhaltenen Produkte mischen.	(CaHPO ₄ . KNO ₃ Ca(NO ₃) ₂)
22b	E.P. 306 103	1928	Stockholms Superfosfat		HNO ₃ + H ₂ SO ₄	mit NH ₃ und CO ₂ , sodaß ein Mischdünger entsteht, dessen P ₂ O ₅ in Zitronensäure löslich ist und ein Doppelsalz entsteht, dessen Zusammensetzung ungefähr (NH ₄) ₂ SO ₄ . 2 NH ₄ NO ₃ entspricht.	(Ca ₃ (PO ₄) ₂ (NH ₄) ₂ SO ₄ . 2NH ₄ NO ₃)
23	F.P. 662 986	1928	Comp.d.Mines de Viccigrè		HNO ₃ (evtl. + H ₂ SO ₄)	Lösung mit (NH ₄) ₂ CO ₃ neutralisieren und Kalisalz zufügen.	CaHPO ₄ ; NH ₄ NO ₃ ; CaCO ₃
24	F.P. 674 403	1928	do.		nur soviel HNO ₃ ,	daß nur die Carbonate und Oxyde gelöst werden und Ca ₃ (PO ₄) ₂ fein verteilt erhalten wird.	Ca(NO ₃) ₂ ; Ca ₃ (PO ₄) ₂
25	F.P. 662 492	1928	Chemieverfahren		HNO ₃ + K ₂ SO ₄	abtrennen des Gipses; neutralis.m.NH ₃ u.eindampfen	(NH ₄) ₂ HPO ₄ ; KNO ₃
26	Norw.P. 48 111	1929	do.		HNO ₃ +K ₂ SO ₄ + MgSO ₄	abtrennen des Gipses; ausfällen von MgHPO ₄ mittels K ₂ CO ₃ ; Filtrat davon eindampfen; KNO ₃	1.) MgHPO ₄ 2.) KNO ₃
27	E.P. 329 939	1929	do.		HNO ₃ + K ₂ SO ₄	abtrennen des Gipses; ausfällen von MgHPO ₄ mittels MgCO ₃ oder MgO; eindampfen des Filtrats.	1.) MgHPO ₄ 2.) KNO ₃
28	E.P. 316 605	1929	Palazzo		40-50%ige HNO ₃	fällen von CaHPO ₄ mittels Alkalihydroxyd oder NH ₃	1.) CaHPO ₄ 2.) Ca(NO ₃) ₂ ; KNO ₃
29	F.P. 673 053	1929	Soc.l'Azote Français		HNO ₃ + (NH ₄) ₂ SO ₄	wie Superphosphat	NH ₄ H ₂ PO ₄ ; NH ₄ NO ₃
30	F.P. 676 759	1929	Soc.d'Etudes scient			Zusatz v.soviel 2bas.Alkali od.Ammonphosphat, daß Ca(NO ₃) ₂ u.CaH ₄ PO ₃ in Präzipitat umgewandelt wird	(CaHPO ₄ ; NH ₄ NO ₃ NH ₄ H ₂ PO ₄)
31	E.P. 336 693	1929	Holz		4HNO ₃ + 1H ₂ SO ₄	Gips abgetrennt; aus der Lösg.mittels KOH od.K ₂ CO ₃ Präzipitat ausfällen, abfiltrieren, aus der Lösung KNO ₃ gewinnen und alles zusammen mischen.	1.) CaHPO ₄ 2.) KNO ₃
32	Belg.P. 364 743		Odde Saelte- werk		45%ige HNO ₃	Aufschlußlösung abkühlen, sodaß Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O auskristallisiert; Mutterlauge verarbeiten auf Düngemittel	1.) Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O 2.) P ₂ O ₅ u.N ₂ -haltige Produkte
33	Belg.P. 370 377		do.			auskristallisieren lassen von Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O durch Abkühlen aus der Mutterlauge durch NH ₃ Präzipitat fällt. u.eindampfen der erhaltenen Ammonphosphatlösung.	1.) Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O 2.) CaHPO ₄ 3.) (NH ₄) ₂ HPO ₄
34	E.Amm. 36146/29		do.			Lösung mit NH ₃ neutralisieren, abtrennen des CaHPO ₄ ; Mutterlauge auf Düngemittel verarbeiten unter Zusatz von Ammonsalzen, Harnstoff, Kali.	1.) CaHPO ₄ 2.) NH ₄ NO ₃ .Ca(NO ₃) ₂
35	F.P. 680 606	1929	Unde			mit Alkalisulfat + Mg-Salz und darauffolgende Neutralisation mit NH ₃ oder Alkalikarbonat; abtrennen von Gips und eindampfen der Lösung.	(MgNH ₄ PO ₄ NH ₄ NO ₃ ; NH ₄ Cl)