

Steigerung der vorgeschriebenen Reactions-temperatur von 40° sogar bis 66° das Resultat nicht wesentlich beeinflusst, dagegen das Titriren bei niedriger Temperatur schon eher einen Fehler verursachen kann.

Wir glauben, dass viele Fachgenossen schon ähnliche Erfahrungen gemacht haben und möchten als erstes Ziel des freien Meinungsaustausches über analytische Fragen dasjenige hinstellen, dass die thatsächlichen Ergebnisse der Discussion von den Verfassern analytischer und besonders technisch-analytischer Handbücher möglichst rasch und eingehend benutzt würden.

Bonn, 6. November 1891.

Über Herstellung von Superphosphat aus eisenreichen Phosphaten.

Von

Schucht.

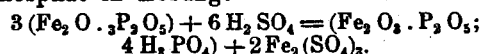
Die Superphosphatindustrie leidet seit Jahren an stets zunehmendem Mangel guter Rohphosphate und liegt der Zeitpunkt nicht mehr fern, der eine andere Verarbeitungsweise der uns noch hier und im Auslande in grossen Mengen zu Gebote stehenden eisenreichen Phosphate auf wasserlösliche Phosphorsäure fordert.

Die jüngste Zeit bringt uns in Anbetracht dieser Lage des Phosphatmarktes diesbez. Vorschläge; so wollen Müller, Packard & Cie. (S. 478 d. Z.) aus Lahnphosphorit Phosphorsäure und mit dieser und Alkalisulfaten hochprocentige, gyps freie Kali- und Ammoniakdüngesalze, Albert in Biebrich solche aus den Alkalicarbonaten herstellen. Ferner empfiehlt O. Jähne sein ihm patentirtes Verfahren (S. 563 d. Z.), wobei der Aufschluss von eisenhaltigem Phosphat mit Natriumbisulfatlösung erfolgt; der sich ausscheidende Gyps soll das Eisenoxyd, die Thonerde und die Kieselsäure enthalten u. s. w. Dieser Gedanke, den Aufschluss mit saurem Sulfat betreffend, ist übrigens nicht neu, da schon E. Meyer (D.R.P. 47984) Thomasschlacke mit Kaliumbisulfat aufschliesst, welches Salz in Hinblick auf seinen Düngewerth und da es ebenfalls als Nebenproduct gewonnen wird, dem Natriumsalz vorzuziehen ist. Hier kam man bis jetzt nicht zu dem günstigen Resultat wie Jähne, da Eisen in Lösung ging und phosphorsaures Eisenoxyd im Rückstande blieb; sicher ist die Verbindungsform

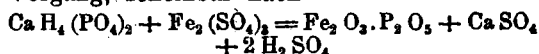
des Eisenoxys von Einfluss auf das Gelingen.

Ohne nun weiter hierauf und auf die Aussichten dieser Vorschläge für die Praxis einzugehen, erlaube ich mir ein Verfahren — sollte es auch nur ein theoretisches Interesse bieten — mitzutheilen, nach welchem aus verschiedenen eisenhaltigen Phosphoriten auf directem Wege ein Superphosphat erhalten wurde, dessen löslich gemachte Phosphorsäure löslich und haltbar blieb. Diese Aufschlüsse sind freilich nur im Laboratorium hergestellt, dürften aber aller Voraussetzung nach im Grossen ebenso glatt verlaufen.

Das Eisen ist in den natürlichen Kalkphosphaten in verschiedenen Formen enthalten, meistens als $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, dann aber auch als freies Fe_2O_3 bez. FeO ; in einigen Fällen findet sich das Eisen, jedoch mehr die ihm verwandte und dasselbe immer begleitende Thonerde, auch an Kieselsäure, selten an Schwefel als feinvertheilter Kies gebunden. Beim Aufschluss des eisenhaltigen Phosphats, des Zukunftsmaterials der Superphosphatfabrikation, mit Schwefelsäure werden die in ihm enthaltenen Eisenverbindungen je nach ihrer Verbindungsform (ungebundenes Eisenoxyd ist leichter löslich als gebundenes), der Dichtigkeit des Phosphats und der Menge und Concentration der Säure, sowie nach dem Grade der Reactionswärme mehr oder weniger schnell und vollständig zersetzt: das Eisenoxyd geht theils als Sulfat, welches als solches bis 2 Proc. neben saurem phosphorsauren Kalk bestehen kann und sich im wässrigen Auszuge des Superphosphats bestimmen lässt, theils als saures Phosphat in Lösung:



Das Eisenoxyd tritt nun im Superphosphat, soweit es die freie Säure zulässt, mit dem sauren phosphorsauren Kalk in Reaction, wodurch ein bleibender wasserhaltiger, gallertartiger Niederschlag entsteht, welcher Vorgang, scheinbar nach



verlaufend, den Augen sichtbar zu machen ist, wenn man eine Superphosphatlösung mit einer Eisenoxysalzlösung versetzt. Dieser Niederschlag wird im Superphosphat nach und nach ganz unlöslich, was sich v. Gruber (Z. anal. 30 S. 9) dadurch erklärt, dass diesem phosphorsauren Eisenoxyd in Folge der Auskrystallisation des amorphen schwefelsauren Kalks das Constitutionswasser entzogen wird. Hiernach ist es auch erklärlich, dass man schlecht aufgeschlossenes

Superphosphat nach einigen Wochen nicht mehr durch weiteren Säurezusatz verbessern kann.

Ist die Zersetzung des Phosphats durch Schwefelsäure keine vollständige gewesen, sind zersetzbare Silicate oder Fluorcalcium nicht genügend aufgeschlossen, so kann das saure phosphorsaure Eisenoxyd auf diese unzersetzt gebliebenen Theile einwirken, wodurch das saure phosphorsaure Eisenoxyd durch Verlust seines Lösungsmittels, der Phosphorsäure, wieder unlöslich wird. Wendet man soviel Schwefelsäure an, dass vollständige Zersetzung des Phosphats herbeigeführt und alles Eisenoxyd in Lösung gebracht und durch Phosphorsäureüberschuss auch löslich gehalten wird, so ist kein Verlust an löslicher Phosphorsäure zu befürchten; jedoch ist der Schwefelsäurezusatz begrenzt und kommt daher bei Gegenwart von viel Eisenoxyd ein Theil desselben auf den sauren phosphorsauren Kalk zur Wirkung.

Die Thonerde übt in den Mengen, wie sie in Kalkphosphaten vorkommt, keinen Einfluss, wenigstens keinen directen, auf das Zurückgehen aus. Ihr saures phosphorsaures Salz wird durch sauren phosphorsauren Kalk nicht verändert und ersieht man seine Löslichkeit daraus, dass beim Versetzen einer Superphosphatlösung mit Alaun kein Niederschlag entsteht, nur beim Erwärmen tritt Trübung ein, die beim Abkühlen wieder verschwindet (Ladenburg S. 455). In dieser zeitweiligen Ausscheidung der phosphorsauren Thonerde liegt die Ursache, dass das gefällte phosphorsaure Eisenoxyd Thonerdephosphat enthalten kann. Ist der Gehalt an Thonerde gegenüber dem Eisenoxyd ein hoher, wie z. B. im Navassaphosphat, so wird mehr Thonerdephosphat eingeschlossen als im umgekehrten Falle, wie beispielsweise beim Aufschluss von Lahnphosphorit.

Aus Angeführtem geht hervor, dass nur die Eisenoxydsalze einen unlöslichen phosphorsäurehaltigen Niederschlag im Superphosphat erzeugen und alle anderen Ursachen des Zurückgehens, bis auf die durch viel Kieselsäure hervorgerufenen zu vermeiden sind. Wie ist nun diese Fällung zu verhindern?

Im Betriebe habe ich vor Jahren wiederholt die Erfahrung gemacht, dass bei Herstellung ohne Schwefelsäureüberschuss als Ammoniaksuperphosphat das Product aus dem Fluss-Carolinaphosphat-Aufschluss günstiger ausfiel als das aus gleichprocentigem Sand-Carolinaphosphat. Bei näherer Prüfung wurde erkannt, dass Eisenoxydulsalze, die bei der Zersetzung des Fluss-Carolinaphosphats durch Schwefelsäure entstanden, auf

sauren phosphorsauren Kalk nicht einwirken und dass dem schwefelsauren Ammoniak — man kann dafür auch schwefelsaures Kali nehmen — die Wirkung zuzuschreiben ist, dass es sich leicht höher oxydierendes Eisenoxydulsulfat in ein luftbeständiges Doppelsalz, welches im Superphosphat auskrystallisiert, umwandelt.

Bei Anstellung dieses Versuchs löst man in einer Literflasche etwa 10 g krystallisirten sauren phosphorsauren Kalk in ausgekochtem Wasser, versetzt mit Eisenchlorür bis zum Überschuss, füllt mit Wasser bis oben hin voll und verschliesst: es findet weder in der Kälte noch bei Siedetemperatur eine Reaction statt. Bedient man sich des Mohr'schen Salzes, so bildet sich nach längerer Zeit phosphorsaures Eisenoxyd, indem das Wasser Sauerstoff aus der Luft aufnimmt; wird diese Lösung erhitzt, dann tritt bei 70 bis 80° Zersetzung des Sulfats ein, wodurch phosphorsaures Eisenoxyd gebildet und gefällt wird.

Lüddecke (d. Z. 1890, 68) benutzt zur Vermeidung des Zurückgehens als Zusatz zu eisenoxydhaltigem, 1,5 Proc. freie H_2SO_4 enthaltendem Sommesuperphosphat schwefelsaures Ammoniak, welches nach 4 Wochen zugemischt wird. Nach dieser Zeit dürfte aber das Zurückgehen, soweit es überhaupt bei dem Säureüberschuss eintritt, wohl schon fast beendet sein und ist die Wirkung des Ammoniaksalzes hier eine indirecte, insofern dasselbe, zusammen mit der freien Säure, noch fester als diese allein, einen Theil des Eisenoxyds in Lösung hält.

Zur Verwerthung des Verhaltens des Eisenoxyduls zum sauren phosphorsauren Kalk muss nach erfolgtem Aufschluss die Reduction des in Lösung gebrachten Eisenoxyds herbeigeführt werden. Das Oxydsalz wird bei seinem nicht zu verhindernden Zusammentreffen mit saurem phosphorsauren Kalk den oben besprochenen Niederschlag bilden und hat man, um die Reduction zu ermöglichen, soviel überschüssige Schwefelsäure anzuwenden, dass dieser Niederschlag wieder gelöst wird, was kurz nach seiner Bildung als Hydrat noch der Fall ist, in welcher Lösung die Reduction des Eisenoxyds erfolgen kann. Am einfachsten (in der Praxis würde es sogar nicht anders gehen), geschieht dies dadurch, dass man einen Theil des Phosphats mit der Gesamtsäure aufschliesst und den Rest Phosphat nach beendeter Reduction hinzufügt. Das Eisenoxyd in diesem Rest Phosphat kann, wie wir oben gesehen, bis zu 2 Proc. vorhanden sein und ist es eben dieses Verhalten der freien Schwefelsäure bez. Phos-

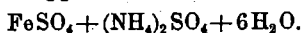
phosphorsäure im Superphosphat, welche das Reduktionsverfahren ermöglicht. Auf diese Weise erfolgt die Zersetzung des Phosphats, wenigstens des grössten Theils desselben ganz allein durch die starke Schwefelsäure und so vollständig wie möglich wegen des angewandten Überschusses.

Soweit mir die einschlägige Litteratur bekannt, findet sich darin über dieses Verhalten des Eisenoxyduls wie auch über eine diesbezügliche experimentelle Behandlung nichts berichtet, vielmehr führen Erlenmeyer (Fischer's Jahrb. 1881, 322) und neuerdings noch Stoklasa (S. 346 d. Z.) an, dass auch Ferrosalze das Zurückgehen veranlassen.

Zur Reduction ist nur die Schwefligsäure geeignet, die man unter Druck der 80 bis 100° heissen Superphosphatmischung zuführt. Die sich bildende Schwefelsäure ist gewonnen und bei der Aufschlussberechnung zu berücksichtigen. Das Reduktionsverfahren zerfällt in drei Operationen:

1. Aufschliessung eines Theils des Phosphats in Gegenwart von schwefelsaurem Ammoniak mit der Gesamtschwefelsäure,
2. Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul,
3. Aufschliessung des Restes Phosphat.

Das feinst gemahlene Phosphat wird mit feinem schwefelsauren Ammoniak vermischt und sind auf 1 Th. Fe_2O_3 theoretisch $1\frac{3}{4}$ Th. Salz mit 24 Proc. NH_3 erforderlich, die Bildung des Doppelsalzes



vorausgesetzt. Das saure phosphorsaure Eisenoxydul, ein im Gegensatz zu der Oxydverbindung beständiges Salz, ist auf diese Weise wegen seiner geringen Krystallisationsfähigkeit nicht in ein Doppelsalz zu verwandeln, jedoch oxydirt es sich bei Gegenwart von schwefelsaurem Ammoniak und von freier Phosphorsäure sehr wenig. In der Praxis würde man natürlich obige berechnete Menge von schwefelsaurem Ammoniak überschreiten und Rücksicht auf herzustellende Stickstoffsäurephosphate nehmen. Von diesem Ammoniakphosphatgemisch werden etwa $\frac{3}{4}$ Theile mit der Gesamtsäure und zwar zwecks schneller und vollständiger Zersetzung des Phosphats mit solcher von starker Concentration, von 60° B., aufgeschlossen. Hiernach erst setzt man die erforderliche Menge Wasser hinzu und erfolgt die Reduction in einem Superphosphatbrei, der von flüssiger Beschaffenheit sein und beim Übergang des amorphen schwefelsauren Kalks in krystallinischen Gyps auch flüssig bleiben muss, bez. ist die Masse durch weiteren Wasserzusatz bis zu 45° B.

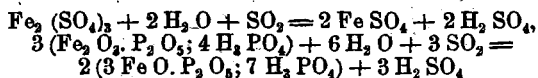
flüssig zu machen; das zur Auskrystallisation der Salze im Superphosphat nöthige Wasser gibt ihnen schon die 50° Säure mit 37,5 Proc.

Wir haben es also hier mit einer durch Gyps und Unlösliches verdickten Lösung von Phosphorsäurehydrat, Schwefelsäure, schwefelsaurem und saurem phosphorsauren Eisenoxyd zu thun, die nach stattgehabter Reduction nun ausser den freien Säuren alles Eisen als Oxydul enthält, mit welcher Lösung der Rest Phosphat aufgeschlossen wird. Lässt man diese Lösung längere Zeit stehen, so scheidet sich aus ihr schwefelsaures Eisenoxyd ab, welches nicht vollständig reducirt wird, und ist es daher geboten, obige Lösungen nach Fertigstellung schnell zu reduciren. Die Phosphate sortirt man, wenn eine Auswahl zu treffen ist, zweckmässig in schwer und leicht zersetzbare und benutzt letztere zum Aufschluss mit obiger Mischung.

Der Aufschluss eines Felsphosphats, 30,7 Proc. P_2O_5 ; 39,2 Proc. CaO ; 4,2 Proc. Fe_2O_3 ; 1,9 Proc. Al_2O_3 ; 0,6 Proc. MgO ; 5,0 Proc. CO_2 ; 1,1 Proc. Fl und 1,8 Proc. SiO_2 enthaltend, ergab nachstehendes Resultat: 750 g, feinst gemahlen, wurden mit 880 g Schwefelsäure von 60° B. unter Anwendung von Wärme behandelt, bis alles Eisenoxyd gelöst war und sich kein Fluorwasserstoff mehr entwickelte. Hiernach wurden 100 g feines schwefelsaures Ammoniak und dann 220 g mit Schwefligsäure gesättigtes kaltes Wasser hinzugesetzt; diese 220 g Wasser absorbiren etwa 10 l SO_2 , ausreichend zur Reduction von 71,5 g Fe_2O_3 , während nur 30 g zu reduciren sind. Die Masse war dünnbreiig; die Reduction wurde unter Erhitzung der Mischung in einem sehr flachen eisernen und geschlossenen Gefässe unter dem Druck der Gase, wodurch ein Eindringen der Schwefligsäure in die Masse ermöglicht wird, vorgenommen. Der Deckel des Gefässes ist mit einem Sicherheitsventil versehen; ausserdem befindet sich noch ein oben und unten absperrbarer Behälter an der Unterseite des Deckels behufs Aufnahme der Schwefligsäurelösung und zum Einlassen derselben in das Gefäss. Nach Beendigung der Reduction liess man die überschüssige Schwefligsäure durch Öffnung des Ventils abblasen, entfernte den Rest derselben durch weitere Erwärmung des Gefässes, öffnete den Deckel und mischte nun der Masse den Rest Phosphat, 250 g, hinzu. Analyse des Superphosphats

nach 2 Woch.: 14,2 Proc. Ges.- und 13,8 Proc. w. l. P_2O_5
- 4 u. 6 - 14,3 - - - 13,8 - w. l. -

Zur Reduction des Eisenoxyds bedarf man nach



für 1 k Fe_2O_3 0,4 k SO_2 , die 0,6 k H_2SO_4 bilden und aus dem schwefelsauren Eisenoxyd noch weitere 0,6 k freimachen; bei der Reduction des Eisenoxyds aus seiner sauren phosphorsauren Lösung bilden sich aus der Schwefelsäure 0,75 k 60° Schwefelsäure.

Beim Aufschluss obigen Felsphosphats im Grossen von etwa 500 k mit 550 k Säure von 50° B. würden, da $\frac{3}{4}$ von der Phosphatmenge der Reduction unterliegen, rund 16 k Fe_2O_3 zu reduciren sein, wozu theoretisch 2240 l SO_2 nöthig sind, die 12 k Schwefelsäure von 60° B. bilden, welche von den erforderlichen 440 k abgehen. Die sich bei 100° Wärme auf $3\frac{3}{4}$ cbm vergrössernde Gasmenge (es kommen mit 110 k Wasser etwa 5 cbm SO_2 in das Gefäss; 2,24 werden verbraucht und bleiben demnach 2,76 cbm als Gas übrig) dürfte im Reduktionsgefässe keinen grösseren Raum als von etwa 1 cbm einnehmen; die Gefässe müssten also mindestens einen Druck von $3\frac{3}{4}$ A. aushalten können.

Die Menge Schwefelkies, dessen Schwefel bez. Schwefelsäure man zur Reduction des Eisenoxyds aus in 24 Stunden zu fabricirenden 40 t Superphosphat aus Phosphat mit 8 Proc. Fe_2O_3 gebraucht, beträgt 600 k; es wird hierbei ein Gehalt von 45 Proc. Schwefel angenommen: 4 Proc. davon sollen beim Rösten im Rückstande bleiben und 10 Proc. SO_2 sich während der Verbrennung im Ofen zu SO_3 oxydiren. Es sind also aus dem 45 proc. Kiese nur etwa 37 Proc. Schwefel für SO_2 verfügbar und gehört demnach zu 1 k Fe_2O_3 0,5 k 45 proc. Kies; es gebrauchen somit die in obigen 20 t Phosphat zu reducirenden 1200 k Fe_2O_3 theoretisch 600 k Kies, zu deren Röstung etwa 100 k Steinkohlen nöthig sind.

Die Anlage im Grossen könnte ähnlich der Vorrichtung im Kleinen sein; es ist dabei selbstverständlich aller Gasverlust zu vermeiden, zu welchem Zwecke das Sicherheitsventil des Reduktionsgefässes durch eine Leitung mit dem Gaskanal in Verbindung stehen muss. Die reducirte Mischung wird entweder aus den Gefässen entfernt und in der Aufschliessmaschine mit dem Rest Phosphat gemischt oder gleich im Reduktionsgefässe selbst mit Hand weiter verarbeitet. Die des Röstofens und der Gase überschüssige Wärme — letztere bis zu 300 und 400° hoch — ist zur Erhitzung der Gefässe und der Trockenanlage auszunutzen.

Kann man in unmittelbarer Nähe einer mit Sulfat arbeitenden Glashütte oder einer

grossen, ununterbrochen im Betriebe stehenden Sulfat-Ultramarinfabrik bauen, so hat man die aus diesen abziehende Schwefelsäure umsonst; es gehen in ersterer Hütte bei einer Fabrikation von 1000 qm Glas in 24 Stunden etwa 300 cbm SO_2 , gemischt mit Kohlensäure, unbenutzt in die Luft, welche Menge zur Reduction von über 2000 k Fe_2O_3 ausreicht.

Ist die zum Aufschluss dienende Schwefelsäure salpetersäurehaltig, wie bei Verwendung der Abfallsäure aus Nitroglycerinfabriken, so geht ein Theil der SO_2 für die Reduction verloren. Ferner findet noch ein weiterer Verlust durch Oxydation der SO_2 in wässriger Lösung an der Luft statt, weshalb sie sofort nach erfolgter Sättigung verbraucht werden muss; man gibt zur Vermeidung dieses Verlustes den Wassergefässen, die luftdicht geschlossen mit einander und mit der Gasleitung in Verbindung stehen, zweckmässig grosse Tiefe, der Schwefelsäurelösung also kleine Ober- bez. Oxydationsfläche, welche Einrichtung für schnelle Absorption der SO_2 sogar geboten ist. Zwecks vollständiger Absorption der Gase sind genügend Gefässe mit kaltem Wasser gefüllt aufzustellen; das Gas ist zuerst in die stärkste Lösung, dann in immer schwächere und endlich in reines Wasser einzuführen, an das es den Rest SO_2 leicht abgibt. Aus dem zuerst SO_2 erhaltenden Gefässe zieht man die gesättigte Lösung zum Gebrauch ab.

Die fertige Waare wird auf den Haufen geworfen, in dem die Zersetzung des Restes Phosphat erfolgen kann. Ein künstliches Trocknen dieses, sagen wir „Eisenoxydul-Superphosphats“ ist, wenn nicht zu umgehen, mit Vorsicht vorzunehmen, damit dem Eisenoxydul-Doppelsalze nicht sein, dasselbe haltbar machendes Krystallwasser genommen wird und keine Zersetzung desselben erfolgt. Im trockenen Superphosphat tritt nur ganz geringe Oxydation ein, was sich daraus erklärt, dass das Oxydulsalz, hauptsächlich vom Gyps, fest eingeschlossen ist, etwa 4 Th. von 60 Th. und ferner der Sauerstoff der Luft nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit seine oxydirende Wirkung ausübt. Die nach längerem Lagern und in Folge öfteren Bearbeitens des Superphosphats aus dem Eisenoxydul sich bildende geringe Menge Oxyd ist als phosphorsaures Salz in dem im Superphosphat vorhandenen Phosphorsäurehydrat löslich im Gegensatz zu dem unlöslichen bez. unlöslich gewordenen phosphorsauren Eisenoxyd. Ist mit der Fabrikation von Superphosphat eine solche von Knochen-

mehl verbunden, so kann man anstatt eines Theiles Wasser die leimhaltige Knochenbrühe aus dem Dämpfer verwenden; hierdurch werden die einzelnen Superphosphattheilchen mit einer Leimschicht umgeben, welche die Oxydation des Eisenoxyduls nun ganz verhindert.

Über die noch hier und da bestehenden unbegründeten Befürchtungen, dass das Eisenoxydul schädlich wirke, muss man sich natürlich hinwegsetzen, wenn man mit unserm Superphosphat düngen will. Die dem Eisenoxydul zugeschriebene nachtheilige Wirkung auf das Wachsthum der Pflanzen ist in den Mengen, wie dasselbe in unserm Superphosphat vorliegen kann und zum Düngen in den Boden kommt, noch gar nicht bewiesen. Vielmehr soll das Eisenoxydul ein Düngemittel sein und zwar für Pflanzen mit reichlicher Chlorophyllbildung, wie für Rüben; auch wird ihm als Vitriol das Freimachen, d. h. Assimilirbarmachen des Kalis in den Silicaten des Bodens zugeschrieben (Chem. Ind. 1890, 472; Chemz. 16, 290).

Bei Einführung des Thomasschlackmehls wurden ebenfalls obige Bedenken laut, jedoch nahm man, merkwürdig genug, hier ohne Weiteres an, dass dieses Eisenoxydul bei der Verwendung des Mehls schnell — in Broschüren ist sogar zu lesen „fast augenblicklich“ oder „in allen Fällen in dem Zeitraum zwischen Düngung und Aussaat“ — in Oxyd übergehe. Diesbezügliche Versuche haben aber gezeigt, dass diese Oxydation denn doch nicht so schnell vor sich geht: ein Mehl mit 10,4 Proc. FeO z. B., welches über 3 Monate lang den Witterungseinflüssen ausgesetzt war, enthielt noch 5,1 Proc. FeO. In humusreichen Böden findet sogar Bildung von Eisenoxydul aus vorhandenem Oxyd in Folge Verwesung statt.

Das Eisenoxydul wird freilich zum Pflanzengift, wenn es im Übermaasse angewandt wird; diese Eigenschaft theilt es mit dem Superphosphat selbst. Es ist ermittelt, dass Pflanzen nach Düngung mit Eisenoxydulsalzen erkrankten und abstarben; in diesen Fällen enthielt aber die Asche über 10 Proc. FeO. Nehmen wir an — nachfolgende Verhältnisse entsprechen der Wirklichkeit — dass auf 1 ha mit 500 k eines Superphosphats mit 4 Proc. FeO gedüngtem Land 4 Mill. Halme stehen, so kommen, wenn alles Eisenoxydul von den Wurzeln aufgenommen wird, 20 k Eisenoxydul zur Wirkung, also auf die einzelne Pflanze durchschnittlich 0,005 g. Beträgt das Gewicht der frischen Ernte 20000 k und gibt die Pflanze 3 Proc. Asche, so ist der Gehalt dieser Asche an FeO 3,5 Proc., eine Menge,

die erfahrungsgemäss nicht schadet; hat man doch auch niemals davon sprechen hören, dass eine Düngung mit Fluss-Carolinasuperphosphat von Schaden gewesen wäre. Über Düngung mit Eisenvitriol siehe auch noch d. Z. 1888 S. 452; hiernach sind 65 k Vitriol = rund 16 k FeO auf 1 ha ganz unschädlich, und zeigten auch hier angestellte Düngungsversuche zur Genüge das Unrichtige der Ansicht über die Schädlichkeit des Eisenoxyduls.

Würden die Versuche im Grossen wie im Kleinen gelingen, so wären wir in der Superphosphatfabrikation, in der Lösung der Aufgabe, die löslich gemachte Phosphorsäure löslich zu erhalten, einen Schritt weiter gekommen; es könnten Phosphate mit bis 8 Proc. Fe₂O₃ und 4 Proc. Al₂O₃ — in diesem Verhältniss war letztere ohne allen Schaden — direct zu Superphosphat verarbeitet werden.

St. Ingbert (Pfalz) im November 1891.

Hüttenwesen.

Kupfergewinnung auf elektrolytischem Wege aus kupferhaltigen Erzen. Nach gef. Mittheilung von Siemens & Halske ist auf ihrem Werk zu Martinikenfelde-Berlin eine grössere Kupfergewinnungsanstalt seit Juni 1890 in ununterbrochenem Betriebe, in welcher nach folgendem Verfahren in etwa 10 Stunden das Kupfer direct aus den Erzen gewonnen wird.

Die der Elektrolyse unterworfenen Flüssigkeit besteht aus einer Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol unter Zufügung von etwas freier Schwefelsäure zur Verbesserung ihrer Leitungsfähigkeit. Dieselbe wird ununterbrochen dem Kathodenraum *kC* (Fig. 261) zugeführt, wobei sich ein Theil des Kupfers durch den elektrischen Strom metallisch an der Kathode absetzt, und fliesst dann zum Anodenraum, um am Boden desselben wieder abgezogen zu werden.

Während dieses Niederganges wird das schwefelsaure Eisenoxydul zunächst in basisches schwefelsaures Eisenoxyd, sodann durch Aufnahme von aus der Zersetzung des Kupfervitriols herstammender freier Schwefelsäure in neutrales schwefelsaures Eisenoxyd umgewandelt, wobei letzteres seines grösseren specifischen Gewichtes wegen an den Kohlenstäben oder Platten zu Boden niedersinkt. Die bei *G* abfliessende, neutrale schwefelsaure Eisenoxyd enthaltende Lösung hat die Eigenschaft, Halbschwefelkupfer, Einfachschwefelkupfer sowie auch metallisches Kupfer in Kupfervitriol überzuführen. Es wird dabei das schwefel-