

Liebig, dem ich anfangs 1865 meine Untersuchungen vorlegte, erkannte deren Richtigkeit an und bestätigte die von mir vertretene Ansicht betreffs Verwendbarkeit der Chloralkalien als Düngemittel.

Meine Arbeit, für die mir dann bei der Pariser Weltausstellung von 1867 noch eine besondere Coopérator-Medaille verliehen wurde, ist in den landwirtschaftlichen Versuchsstationen 1866, Bd. 8 veröffentlicht. — Die Frage der richtigen Anwendung der Kalidüngemittel war also schon derzeit für uns Chemiker kein Rätsel mehr, zu dessen Lösung es der Mitarbeit von Schultz-Lupitz bedurft hätte. Die grossen Verdienste des letzteren um die Ausbreitung richtiger Anschauungen über die Kalidüngung erkenne ich gewiss und freudig an, da ich aus eigener Erfahrung weiss, wie schwer es hält, selbst bestbegründeten wissenschaftlichen Ergebnissen den Weg in die grosse Praxis zu bahnen. Die etwa 1868 erfolgte Aufschliessung des Leopoldshaller Kainitvorkommens hat dann auch dazu beigetragen, das Vorurtheil gegen Chlorverbindungen zu zerstören. Für die Fabrikation der billigeren Kalidüngemittel entstand jedoch durch die Kainitförderung eine sehr bedeutende Concurrenz. Die landwirtschaftliche Benutzung von hochprozentigen Kalisalzen sowohl für sich als im Gemisch mit Chilisalpeter und mit Phosphaten war Ende der 60er Jahre nicht nur in Europa, sondern auch in den überseeischen Ländern, namentlich in den Vereinigten Staaten weit verbreitet. Als Beleg dafür verweise ich auf die in A. W. Hofmann's Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie enthaltenen Artikel, Kalifabrikation, Kalidüngemittel und Rübenzuckerfabrikation. Hat daher die Stassfurter Industrie mit den ihr jetzt zur Verfügung stehenden grösseren Mitteln die Frage der Kalidüngung im letzten Jahrzehnt gewiss rüstig und tüchtig gefördert, so möchte ich mit vorstehenden Zeilen doch auch denjenigen ihren bescheidenen Anteil wahren, welche dieses Gebiet zuerst und nicht ohne Mühe erschlossen haben. Den oben erwähnten Brief J. v. Liebig's, welcher noch heute allgemeines Interesse bietet, lasse ich nachstehend in seinem Wortlaut folgen:

Herrn Dr. Frank in Stassfurt.

München, den 26. Februar 1865.

Hochgeehrter Herr Doctor!

Ihr geehrtes Schreiben vom 1. Februar, welches ich erst gestern empfing, hat mir grosse Freude gemacht, indem ich daraus entnahm, wie nach und nach die Gesetze des Feldbaues und die Bedingungen zur Erhaltung der Fruchtbarkeit der Felder zur Anerkennung und zum Bewusstsein der Landwirthe kommen. Die Rübenzuckerfabrikation hat wesentlich dazu mitgewirkt, die Bedeutung des Kalis ins Licht zu stellen und wenn das Chloralkali, wie kaum anders zu erwarten steht, zum Ersatz des entzogenen sich vollkommen eignet, so können die Rübenbauer ohne Sorge ihre Schlempe auf kohlensaures Kali verarbeiten, eine Sache, die ich für die Industrie für sehr wichtig halte. Wir haben hier im vorigen Jahr eine Reihe von Versuchen mit Zuckerrüben gemacht in einem Boden (Torf mit den verschiedenen Nährstoffen gesättigt) von bekannter Zusammensetzung und es hat sich

ganz entschieden herausgestellt, dass der an Kali reichere Boden einen zuckerreicherem Saft lieferte, aber ebenso entschieden, dass das Kochsalz, obwohl dadurch der Ertrag an Rübenmasse gestiegen war, den Zuckergehalt des Saftes auffallend verminderte. Das Kochsalz, welches Sie mit Chloralkali empfehlen, um letzteres in den Untergrund zu bringen, sollte jedenfalls im Herbste schon auf die Äcker gebracht werden, um die oberen Schichten des Bodens von dem Überschuss an Kochsalz zu befreien.

Auch Ihre Absorptionsversuche haben mich sehr interessirt. Um aber zu einem schärferen Schluss zu kommen, dürfte es nöthig sein, eine Anzahl von Erden aus verschiedenen Gegenden mit Lösungen von Chlorkalium, so wie Sie gethan, zu behandeln.

Für die Mittheilung Ihrer Versuche über die Wirkung des Kochsalzes auf die Verbreitung der unlöslichen Phosphate werde ich Ihnen, wenn sie vollendet sind, sehr dankbar sein.

Auch Ihre Betrachtung über die Erträge der belgischen Felder ist sehr merkwürdig; der Ausfall an Erbsen ist ein in allen Ländern sehr auffallendes Symptom der Erschöpfung. Das Kalisalzlarer in Stassfurt ist ein grosses Glück für unsere Landwirthe und Rübenbauer insbesondere; wenn die französischen nicht nachfolgen, so wird in einem Menschenalter von Zuckerfabriken in Frankreich nicht mehr die Rede sein. Durch die wohlfeile Darstellung und Verbreitung dieses so wichtigen Düngemittels verdienen Sie den Dank aller Landwirthe.

Mit der aufrichtigsten Hochachtung der Ihrige
gez. J. v. Liebig.

Specifische Gewichte von Chlorkalklösungen.

Von

G. Lunge und F. Bachofen.

Eine Tabelle für die specifischen Gewichte von Chlorkalklösungen ist unseres Wissens noch nicht veröffentlicht. Es wird wohl manchem erwünscht sein, eine solche Tabelle, auf zuverlässiger Grundlage ermittelt, zu besitzen und wurde deshalb die vorliegende Arbeit unternommen.

Aus gutem, frischem Chlorkalk wurde in gewöhnlicher Weise eine concentrirte Lösung hergestellt und vor Licht und Luft geschützt aufbewahrt. Die Arbeit wurde möglichst schnell durchgeführt, um eine Veränderung der Lösung während dieser Zeit zu verhindern; dass dies gelungen war, zeigten mehrere mit der ursprünglichen Lösung während und am Schlusse der Arbeit vorgenommene Controlbestimmungen, die einen mit dem ersten so gut wie völlig überein-

stimmenden Gehalt an bleichendem Chlor ergaben.

Die starke Lösung wurde auf alle wesentlichen Bestandtheile in folgender Weise untersucht. Das bleichende Chlor wurde nach Penot bestimmt und diese Bestimmung nach der von dem Einen von uns zuerst angegebenen Methode gasvolumetrisch mit Wasserstoffsuperoxyd controlirt (Chem. Ind. 1885, 168; Ber. d. deutsch. Ges. 1886, 868). Dabei ergab sich, wie in der damaligen Veröffentlichung hervorgehoben ist und wie es sich seitdem stets wieder gezeigt hat, ein um einen kleinen Bruchtheil eines Procentes höherer Chlorgehalt als bei der Penot'schen Methode; als maassgebend wurde die letztere angenommen, da jener Mehrbetrag bei der gasvolumetrischen Methode doch wohl auf eine bei aller Vorsicht nicht absolut auszuschliessende geringe Sauerstoffentwicklung aus dem überschüssigen Wasserstoffsuperoxyd durch den freien Kalk der Chlorkalklösung zurückzuführen ist.

In der durch arsenige Säure gerade reducirten Lösung wurde dann nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das jetzt im Ganzen vorhandene Chlorid bestimmt und durch Abzug des bleichenden Chlors das ursprünglich vorhandene Chlorcalcium ermittelt. In einer anderen Probe wurde nach der bekannten Eisenvitriolmethode durch Kochen und Zurücktitiren mit Chamäleon das Chlor des bleichenden Chlorkalks zusammen mit demjenigen des Chlorats gefunden, und das letztere durch Abziehen des ersteren ermittelt. Endlich wurde auch noch der Kalk bestimmt und daraus folgende Zusammensetzung der Lauge berechnet:

Bleichendes Chlor	72,17	g im Liter
Chloridechlor	6,74	- - -
Chloratchlor	0,13	- - -
Kalk	65,53	- - -

oder auf die wirklich gefundenen Salze umgerechnet:

Ca O Cl ₂	129,09	g im Liter
Ca Cl ₂	10,54	- - -
Ca (ClO ₃) ₂	0,38	- - -
Ca (OH) ₂	4,21	- - -

Diese Analyse zeigt keinen idealen Chlorkalk, wie man ihn nur ganz frisch nach der Darstellung in der Fabrik und als ausnahmsweise gutes Product erwarten kann, sondern eine gute, käufliche Waare, und ist gerade deshalb die damit ermittelte Tabelle von Nutzen für den praktischen Gebrauch. Dass sie auf einen alten, viel überschüssiges Chlorcalcium oder Calciumchlorat enthaltenden Chlorkalk nicht passen wird, versteht sich von selbst; solcher alter Chlorkalk

wird aber von einem verständigen Fabrikanten nie absichtlich verwendet.

Die specifischen Gewichte wurden mittels amtlich geaichter Normaläräometer bei einer Temperatur von genau 15° ermittelt. Die Aräometer (eine Serie von 21 Stück von 0,76 bis 2,0) gestatten directe Ablesung auf 0,0005 und sind nach der im hiesigen Laboratorium durch Pyknometer vorgenommenen Controle vollkommen genau. Die Lösungen wurden zunächst ungefähr eingestellt, etwas unter 15° abgekühlt, dann bei Zimmertemperatur abgewartet, bis genau 15° erreicht war, in den meisten Fällen durch Zusatz von Wasser auf gerade Intervalle der specifischen Gewichte gebracht und dann die letzteren beobachtet. Die in der Tabelle wiedergegebenen Resultate sind also, mit Ausnahme der mit * bezeichneten, sämmtlich direct beobachtet, nicht durch Interpolation gefunden. Von jeder Lösung wurden dann mittels einer genau calibrirten Pipette je zwei Proben entnommen und mit $\frac{1}{10}$ Normal-Arsenlösung das bleichende Chlor ermittelt. Die Resultate der Einzeltitrirungen wichen nie mehr als um $\pm 0,05$ cc Arsenlösung von einander ab, blieben aber meist näher zusammen. Die Genauigkeit der Tabelle ist bei den höheren Gliedern auf $\pm 0,05$, bei den niedrigeren auf $\pm 0,02$ g im Liter anzuschlagen.

Die Einzelergebnisse wurden auf Curvenpapier aufgetragen und ergeben bei der Verbindung eine gegenüber einer Geraden ein wenig nach oben convexe Linie, aus der nur wenige Einzelzahlen, und auch diese nur sehr unbedeutend, nach oben abweichen. In der Tabelle sind in Spalte b die wirklichen Beobachtungsresultate gegeben, in Spalte c diejenigen Zahlen, die sich bei Correctur der ein wenig gebrochenen Linie zu einer wirklichen (sehr sanft gebogenen) Curve ergeben. Wir halten die letzteren für richtiger, wollten aber die directen Ergebnisse für diejenigen mittheilen, die nach Pickering's Vorgang „Knicke“ aufsuchen wollen. Eine graphische Wiedergabe der Curven selbst würde auf dem Maassstabe einer Blattseite gerade in Folge der Geringfügigkeit der Abweichungen keine deutliche Anschauung ergeben und kann daher fortbleiben. Die vollkommene Regelmässigkeit der Curve für die niedrigeren Grade gestattet unter allen Umständen, auch die zwischen die hier gegebenen Beobachtungszahlen fallenden Ablesungen von specifischen Gewichten durch Interpolation auf Chlorgehalte zu reduciren.

Specifische Gewichte von Chlorkalk-lösungen.

Spec. Gew. bei 15°	Bleich. Chlor, g i. Lit. (beob- achtet)	Bleich. Chlor, g i. Lit. (corri- giert)	Spec. Gew. bei 15°	Bleich. Chlor, g i. Lit. (beob- achtet)	Bleich. Chlor, g i. Lit. (corri- giert)
a	b	c	a	b	c
1,1155	71,79	71,79	1,0600	35,81	35,81
* 1,1150	71,50	71,50	1,0550	32,68	32,68
1,1105	68,66	68,40	1,0500	29,41	29,60
* 1,1100	68,00	68,00	1,0450	26,62	26,62
1,1060	65,33	65,33	1,0400	23,75	23,75
* 1,1050	64,50	64,50	1,0350	20,44	20,44
1,1000	61,17	61,50	1,0300	17,36	17,36
1,0950	58,33	58,40	1,0250	14,47	14,47
1,0900	55,18	55,18	1,0200	11,41	11,41
1,0850	52,27	52,27	1,0150	8,48	8,48
1,0800	48,96	49,96	1,0100	5,58	5,58
1,0750	45,70	45,70	1,0050	2,71	2,71
1,0700	42,31	42 31	1,0025	1,40	1,40
1,0650	38,71	39,10	1,0000	Spur	Spur

Zürich, Mai 1893.

Zur Beurtheilung verschiedener Systeme
für Behandlung von Flüssigkeiten
mit Gasen.Von
G. Lunge.

Eine wirklich wissenschaftliche Behandlung der Erscheinungen, welche bei der Berührung von Flüssigkeiten mit Gasen zu Tage treten, und welche für die Beurtheilung vieler der wichtigsten Apparate der chemischen Technik von grösster Wichtigkeit sind, ist zuerst von Hurter versucht worden, dessen frühere Arbeiten über diesen Gegenstand (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, 639 und 1887, 707) nunmehr durch einen dritten Beitrag (ebenda 1893, 227) zu einem vorläufigen Abschluss gekommen zu sein scheinen. Ich kann es hier nicht unternehmen, seine, wie immer, sehr tief durchdachten und mathematisch durchgeföhrten Erörterungen auch nur auszugsweise wiederzugeben, wie es in dem jetzt in Bearbeitung befindlichen zweiten Bande meiner „Soda-industrie“ geschehen soll, und möchte hier nur eine Kritik derjenigen Punkte geben, in denen es mir offenbar scheint, dass Hurter mit der allzu einseitigen Anwendung mathematischer Deductionen auf technische Processe über das Ziel hinausgeschossen hat und zu zweifelhaften oder geradezu ungültigen Schlüssen gekommen ist. Gerade das wohlverdiente Ansehen, das Hurter in den Kreisen der Fachgenossen geniesst, scheint es mir zu erfordern, dass man seine Aus-

sprüche nicht unbesehen als den unbedingt richtigen Ausdruck der thatsächlichen Verhältnisse annimmt.

Hurter unterscheidet drei Hauptmethoden zur Behandlung von Gasen mit Flüssigkeiten, nämlich 1. Saugen oder Pressen des Gases in Blasen durch eine Schicht der Flüssigkeit, 2. Fall der in sehr feine Tröpfchen vertheilten Flüssigkeit durch das Gas, 3. Ausbreitung der Flüssigkeit auf grossen Oberflächen mit Zwischenräumen, durch welche das Gas emporsteigt. Nach seinen Ausführungen ist von diesen Systemen das zweite das schlechteste und im Allgemeinen ganz verwerflich, das dritte dagegen, dessen wichtigster Vertreter der Koksthurm ist, in jeder Beziehung das beste. Sowohl die aufzuwendende mechanische Arbeit, als auch der Nutzeffekt bei der Berührung von Gas und Flüssigkeit sollen sich in der eben erwähnten Ordnung folgen. Im Weiteren werde ich die betreffenden Systeme nur mit den obigen Nummern 1 bis 3 bezeichnen.

Auch wenn dem nichts entgegengesetzt werden könnte, so würde man doch durch die Umstände oft genug gezwungen sein, einen der beiden ersten, weniger günstigen Wege zu wählen; so wird man z. B. breiförmige Gemische, wie Weldon-Schlamm, unmöglich in einem Koksthurme behandeln können. Aber wenn Hurter Recht hätte, so dürfte man in allen Fällen, wo alle drei Wege gangbar sind, immer nur den dritten, und auch diesen nur in der speciellen Form des Koksthurmes wählen.

Ich werde nun zeigen, dass Hurter mehrere sehr wesentliche Umstände ausser Acht gelassen hat, welche den Werth seiner Berechnungen und Schlüsse sehr illusorisch machen. Schon wenn er, ganz richtig, nachweist, dass in allen praktischen Fällen das Volum des Gases immer mindestens das Hundertfache von dem der Flüssigkeit (meist darüber) beträgt, und dass mithin, um gleiche Berührungsfläche in den Fällen 1 und 2 zu erreichen, die Tropfen im Falle 2 nur $1/10$ des Durchmessers der Gasblasen im Falle 1 haben dürfen, so ist doch sein Schluss ganz unstatthaft, dass schon dieses einen Vorzug der Methode 1 (Vertheilung des Gases) vor 2 (Vertheilung der Flüssigkeit) begründe. In einem Flüssigkeitsdunst, wie man ihn mittels eines „Zerstäubers“ erhalten kann, ist doch der Durchmesser der einzelnen Tröpfchen jedenfalls weit unter $1/10$, vielleicht unter $1/100$ der kleinsten, durch technische Mittel im Grossen herzustellenden Gasblasen, ganz abgesehen von den noch viel grösseren Gasmassen, die sich in den Zwischenräumen eines Koksthurmes (Fall 3)