

Versuch 42. Die Behandlung mit Salzsäure erfolgte bei 525°. Das Gas enthielt 44,2 Proc. Salzsäure; 81,9 Proc. des angewandten Chlorwasserstoffs wurden absorbiert; in den abziehenden Gasen fand sich eine Zersetzung von nur 47,8 Proc. Die Oxydation bei 600° ergab ein sehr günstiges Resultat, indem die mittlere Zersetzung 96,2 Proc. betrug und 88,5 Proc. der gesammten Salzsäure in Chlor verwandelt wurden.

Fassen wir die Versuche 40, 41 und 42 zusammen, so ergeben sich folgende Zahlen:

Von 7,0208 g Salzsäure wurden 5,7200 g oder 81,4 Proc. absorbiert; in Form von freiem Chlor traten 82,4 Proc. aus, und von der angewandten Salzsäure wurden 94,5 Proc. wiedergefunden.

Schlussbemerkungen.

Die Contactmasse von de Wilde und Reyhler eignet sich nicht für continuirliche Arbeitsweise nach Art des Deaconprocesses, da die Resultate, speciell bei Anwendung eines feuchten Gases, zu niedrig ausfallen; sie lässt sich dagegen unter bestimmten Bedingungen sehr vortheilhaft bei discontinuirlicher Arbeitsweise anwenden.

a) Chlorirungstemperatur. Diejenige Temperatur wird als die beste anzusehen sein, bei welcher, selbst auf Kosten des Absorptionsgrades, ein Gas entsteht, das möglichst viel freies Chlor enthält. Durch Auswaschen der noch vorhandenen Salzsäure kann dann ein sehr concentrirtes Gas erhalten werden, das hochprocentigen Chlorkalk liefern wird. Die vorgenommenen Versuche ergeben in Übereinstimmung mit de Wilde und Reyhler 425° als geeignetste Temperatur, sowohl für sehr concentrirte als auch für Pfannengase.

b) Oxydationstemperatur. De Wilde und Reyhler geben 525° als diejenige Temperatur an, bei welcher die Zersetzung am günstigsten verlaufen soll. Bei unseren Versuchen liessen wir die Temperatur von 525 bis 600° variiren; die Resultate fielen bei 600° um einige Procent höher aus als bei den niedrigeren Temperaturen, und es kann deshalb 600° als richtigste Oxydationstemperatur angesehen werden.

c) Haltbarkeit der Contactmasse. Die Contactsubstanz muss, was ihre Haltbarkeit anbelangt, eine gute genannt werden. Es zeigte sich z. B. nach den Versuchen 38, 39, 40 und 41 nach etwa 40 Arbeitsstunden keine Spur einer Abnahme der Absorptionsfähigkeit. Eine Gefahr ist indessen vorhanden, die bei allen ähnlichen Verfahren auftritt, nämlich der Umstand, dass sich leicht etwas Pulver bildet, das im Gross-

betrieb den Gasen leicht den Durchgang versperren kann.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Chromoxyd im Algierphosphat.

Von

Georg Schüler.

Chromoxyd und Phosphorsäure finden sich in der Natur nur äusserst selten vergesellschaftet. Abgesehen von dem auch nur von einer Fundstelle bekannten Phosphorchromit $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_8$ Shepard's ist Chromoxyd bisher nur spurenweise in einigen wenigen Phosphaten aufgefunden worden, so im Variscit Breithaupt's und im Los Roquesphosphat (d. Z. 1894, 742). Beide sind für die Industrie ohne Bedeutung, da zur Superphosphatfabrikation bekanntlich nur Kalkphosphate verwendet werden können. Meines Wissens ist bisher noch in keinem Kalkphosphat Chromoxyd nachgewiesen worden, und es scheint mir daher nicht ohne Interesse festzustellen, dass das in neuerer Zeit zu grosser Bedeutung gelangte Algierphosphat¹⁾ einen constanten, wenn schon sehr geringen Gehalt an Chromoxyd besitzt, wenigstens die in Deutschland wohl ausschliesslich verwendete Tebessawaare. Ich habe es sowohl in Phosphaten vom Djebel Dyr als vom Djebel Kouif als ständigen Begleiter beobachtet und will hier gleich bemerken, dass auch eine Probe Gafsaphosphat, also eines tunesischen Phosphats, die in meine Hände gelangte, einen, wenngleich noch weit geringeren Gehalt an Chromoxyd erkennen liess. Ob die Waare von Toqueville Chrom enthält, weiss ich nicht, und möchte ich an dieser Stelle die Herren Collegen bitten, die Muster obigen Vorkommens besitzen, die einfache Probe anzustellen, da es mir nicht ausgeschlossen erscheint, dass dem Chromoxydgehalt in Bezug auf die Genesis der algerischen Lagerung später eine gewisse Bedeutung beigelegt werden wird. Qualitativ lässt sich das Chromoxyd leicht folgendermaassen nachweisen. Eine nicht zu kleine Menge Phosphat wird in einer geeigneten Säure z. B. Salzsäure gelöst und das Filtrat mit einem reichlichen Überschuss von Ammoniak gefällt. Calciumphosphat sowie der grösste Theil des Aluminium- und Eisenphosphats fallen aus, während das Chromoxyd grösstentheils in Lösung geht. Das Gemenge wird

¹⁾ Über Bona wurden 1896 = 110 040 t, 1897 schon 207 082 t verschifft.

heiss filtrirt, und kann man einen etwaigen Chromgehalt schon an der flaschengrünen Färbung dickerer Schichten des Filtrats erkennen. Dasselbe wird mit Essigsäure angesäuert und aufgekocht. Bei Gegenwart von Chromoxyd fällt das Carnot'sche Salz $\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, wenngleich stets mit Eisenoxyd und wohl auch Thonerdephosphat verunreinigt, als charakteristischer, apfelgrüner Niederschlag. Diese Reaction genügt zum Nachweis; man kann den Niederschlag aber noch zum Überfluss in Wasser suspendiren und durch Kochen mit Natriumsuperoxyd²⁾ in gelbes chromsaures Natrium überführen, mit dem sich die Überchromsäurereaction erhalten lässt. Ich möchte aber bemerken, dass letztere nur dann gut gelingt, wenn man durch ausgiebiges Kochen das Natriumsuperoxyd thunlichst zerstört hat und beim Ansäuern die Flüssigkeit gut gekühlt wird. Da man nämlich bei der geringen Menge vorhandenen Chroms stets einen ziemlichen Überschuss von Natriumsuperoxyd haben wird, so entsteht eine stark alkalische Lauge, die sich beim Ansäuern naturgemäss kräftig erwärmt. Ist nicht alles Natriumsuperoxyd durch Kochen zerstört, so entsteht gleichzeitig Wasserstoffsuperoxyd, das in der Hitze und in saurer Lösung Chromsäure bekanntlich zu Chromoxyd reducirt, so dass man beim nachherigen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd keine Reaction mehr erhält. Bei Einhaltung obiger Vorsichtsmaassregeln gelingt die Reaction jedoch sehr schön. Auch im aus Algierphosphat dargestellten Superphosphat kann man den Chromgehalt nachweisen und zwar mit nur 1 g Substanz. Versetzt man 50 cc der bei der Analyse üblichen Superphosphatlösung (20 g auf 1 l) entsprechend 1 g Superphosphat mit einer sauren Lösung von Ammonium- oder Natriumacetat, wie es bei der Urantitration Vorschrift ist, so scheiden sich bekanntlich Eisen- und Thonerdephosphat als gelblich-bis bräunlichweisser Niederschlag aus. Bei Algiersuperphosphat ist dieser Niederschlag apfelgrün gefärbt und obwohl seine Menge minimal ist, so genügt sie doch, um eine Phosphorsalzperle intensiv smaragdgrün zu färben. Umgekehrt kann man natürlich auch aus dem Eintritt dieser höchst einfachen Reaction auf die Herkunft des fraglichen Superphosphats aus Algierphosphat schliessen. Es ist das meines Wissens das erste Mal, dass es gelungen ist, einen sicheren Fingerzeig für die Provenienz eines Mineralsuperphosphates aufzufinden.

²⁾ Vgl. J. Clark, J. Chemical Society 63, 1079; auch Z. analyt. Chemie 34, 593.

Zur quantitativen Bestimmung verfähre ich folgendermaassen. 10 g oder mehr Phosphat werden in dem üblichen Säuregemisch (Salzsäure mit etwas Salpetersäure) gelöst, Filtrat und Waschwasser zur Entfernung der überschüssigen Säure zum feuchten Rückstand verdampft und letzterer mit möglichst wenig Salzsäure aufgenommen. Die Lösung wird nun mit Natriumsuperoxyd versetzt und gekocht, der Rückstand noch einmal in Salzsäure gelöst und wie zuvor oxydirt. Die vereinigten Filtrate und Waschwasser werden hierauf stark eingedampft und zur sicheren Entfernung des Natriumsuperoxyds noch einmal sehr stark verdünnt und eingekocht. Man säuert hierauf an und titrirt die Chromsäure in bekannter Weise. In einem grösseren Durchschnittsmuster fand ich so 0,057 Proc. Cr_2O_3 . Das ist zu wenig, um bei der Bestimmung der Sesquioxide berücksichtigt werden zu müssen. Auch sonst ist kaum Aussicht, dass dieser relativ so geringe Chromgehalt jemals für die Chromindustrie verwerthet werden wird, wenschon die absolute Menge bei dem colossalen Phosphatreichthum Algeriens nicht unbedeutend ist.

Wenschon der Chromgehalt des Algierphosphats procentual sehr gering ist, so genügt er doch, um demselben einen unverkennbaren grünen Farbenton aufzuprägen, der mir nicht allein aufgefallen ist. Nasses Algierphosphat sieht bekanntlich braun aus, aber die Farbe enthält eine unbestreitbare grünliche Nüance, die anscheinend durch vereinzelte kleine, grüne Fleckchen bedingt wird, die sich an den festen Stücken wahrnehmen lassen. Chateau³⁾ sagt in seiner Monographie des Algierphosphats über dessen Farbe, diese Phosphate seien: „variant du gris jaunâtre au brun verdâtre dans la région de Tébessa“. Selbst am Algiersuperphosphat glaube ich beim Betrachten grösserer Haufen einen grünlichen Schimmer wahrzunehmen. Weit auffälliger noch ist die intensiv smaragdgrüne Färbung, die den aus Algiersuperphosphat hergestellten concentrirteren Superphosphat- oder auch Phosphorsäurelösungen eigenthümlich ist. Laugen, die schwächer als 10° Bé. sind, zeigen diese grüne Färbung nur in dickeren Schichten, bei 20° Bé. ist die Farbe schon sehr stark ausgeprägt, und solche von 30° Bé. sind selbst in kleiner Menge dunkelgrün gefärbt. Das enorme Färbevermögen fällt recht in die Augen, wenn man sich überlegt, dass

³⁾ Les gisements de phosphate dans les provinces de Constantine et d'Alger. Paris 1897. Separatabdruck, auch im Augustheft 1897 der Mémoires de la société des ingénieurs civils de France.

eine Superphosphatlauge von 30° Bé. nur etwa 20 Proc. Phosphorsäure enthält, weniger wie das Rohmaterial und demzufolge nur etwa 0,036 Proc. Chromoxyd enthalten kann. Die intensiv smaragdgrüne Färbung der sauren Chromphosphatlösung ist übrigens schon von Vauquelin beobachtet worden.

Dem Chromoxydgehalt des Algierphosphats kann, wie schon oben bemerkt, eine besondere technische Bedeutung nicht beigegeben werden, wohl aber eröffnet er eine Reihe eminent wissenschaftlicher Fragen. Zunächst wäre festzustellen, ob in der That das Chrom, wie ich aus dem Chromgehalt des so weit abliegenden Gafsa-Phosphats zu schliessen geneigt bin, den gesammten Lagerstätten Algiers eigen ist, insbesondere ob das schwarz aussehende Phosphat von Sétif Chromoxyd enthält. Es wäre festzustellen, wie das Chromoxyd in den einzelnen Lagern vertheilt ist, ob es mehr an die Beimengungen oder mehr an den Phosphatgehalt gebunden ist, ob die den eigentlichen Kalkphosphaten vorgelagerten Phosphatmergel, die z. B. am Djebel Dekma bei Souk-Ahras aufgeschlossen sind, davon enthalten, und ob das Hangende und Liegende der Lager chromfrei sind. Alle diese Fragen lassen sich natürlich nur an Ort und Stelle beantworten, und kann ich hier nur den Wunsch aussprechen, dass sie ihre Bearbeiter finden mögen. Erst wenn dieses Material zusammengetragen sein wird, wäre zu untersuchen, ob das Chromoxyd nicht vielleicht an der Entstehung jener enormen Lager von Phosphaten mitbetheiligt ist. Vielleicht ist dasselbe auch die Ursache jenes eigenthümlichen Lustres der Phosphatkörner, den Carnot durch seine so eigenartige Hypothese (vergl. Chateau l. c.) zu erklären sucht. Endlich wäre der Herkunft des Chroms nachzuspüren. Wir wissen, dass in Macedonien, Griechenland und Kleinasien, also auch an den Ufern jener uralten Senke, die jetzt vom Mittelmeer eingenommen wird, und die schon zur Zeit des Früheocäns bestanden hat, in der sich die algerischen Phosphate bildeten, reiche Chromerzlager vorhanden sind. Vielleicht finden sich in dem noch nicht vollständig durchforschten Süd-algerien die Überreste ähnlicher Lager, falls sie nicht schon zur suessionischen Zeit vollständig zerstört wurden.

Über die Stabilität von Schiessbaumwolle und rauchlosem Pulver.

Von

Oscar Guttman in London.

Ich habe nach dem Erscheinen der Arbeiten von Dr. Simon Thomas in den No. 44 und 45 dieser Zeitschrift abgewartet, ob vielleicht noch weitere Versuche desselben zur Veröffentlichung gelangen. Da dies bisher nicht erfolgt ist, sei mir eine Erwiderung gestattet, nachdem die Arbeiten von Dr. Thomas hauptsächlich gegen meine Ansichten gerichtet sind, welche ich in früheren Jahrgängen dieser Zeitschrift ausgesprochen habe.

Ich will vor Allem bemerken, dass jeder Versuch, in die zum Theil noch unangeklärten Vorgänge bei der Zersetzung von Explosivstoffen Licht zu bringen, höchst dankenswerth ist, und dass die von Dr. Thomas angestellten Versuche in jedem Falle werthvolle Beiträge für die Beurtheilung dieser Vorgänge sind.

Wenn ich die Arbeit über nasse Schiessbaumwolle analysire, so finde ich, Dr. Thomas habe unzweifelhaft festgestellt, dass ein Zusatz von Kreide eine Zersetzung der Schiessbaumwolle herbeiführt, und dass dieselbe um so stärker ist, einer je höheren Temperatur die Schiessbaumwolle ausgesetzt wird. Dies war bekannt und in meinem von ihm angeführten Vortrage habe ich gerade aus diesem Grunde den Zusatz von Neutralisationsmitteln nicht empfohlen. Kreide ist von derlei Mitteln das am allerschwächsten wirkende. Das sehr häufig zugesetzte Natriumcarbonat wirkt viel heftiger und Ammoniumcarbonat noch ungleich mehr, wie ich dies auch wiederholt constatirte. Die Thatsache, dass bei den Versuchen von Dr. Thomas selbst grössere Mengen von Kreide keine alarmirende Zersetzung hervorriefen, ist deshalb noch kein Beweis gegen die allgemeine Giltigkeit meiner Ansicht. Ausserdem wurden seine Versuche bei einer Temperatur von 50° nur 14 Tage lang durchgeführt, und es ist gerade um diese Temperatur herum, dass eine Gefahr für Schiessbaumwolle besteht, wenn sie in den Tropen oder in Kriegsschiffen in ungünstig eingerichteten Magazinen gelagert ist. Enthält die Schiessbaumwolle Soda, so werden die Verhältnisse sich viel ungünstiger gestalten.

Ausser der blossen Behauptung, dass Dr. Thomas eine geringe Selbstzersetzung der nassen Schiessbaumwolle „nimmer für ausgeschlossen halte“, hat er nichts zur Begründung dieser Ansicht beigebracht. Wenn