

Mit steigender Temperatur wächst die Verwandtschaft der Bestandtheile der Kohle zum Sauerstoff bedeutend. Um dieses näher zu prüfen, wurden je 15 bis 20 g der Probe in ein 4 cm weites Rohr (Fig. 207) gebracht, welches dann in einen eigens dazu eingerichteten Trockenschrank so eingehängt wurde, dass beide Ansätze 3 cm hervorragten und so mit Gaszu- und Ableitung versehen werden konnten.

[Schluss folgt.]

Unorganische Stoffe.

Wasserdichte Sprengstoffe. A. von Stubenrauch (D.R.P. No. 104 505) empfiehlt den Zusatz eines Gemisches von Chlorschwefel mit Ölen und Fetten, flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen und deren Nitroderivaten zu den Sauerstoffträgern. Es genügt bei Anwendung gewöhnlicher Öle und Fette schon ein Zusatz von 2 bis 3 Proc. Chlorschwefel, um augenblicklich einen gummiartigen Zustand herbeizuführen, während bei Theerölen, also Kohlenwasserstoffen und deren flüssigen Nitroderivaten, wie Mononitrotoluol, Mononitrobenzol und dergl., ein Zusatz von 5 bis 6 Proc. Chlorschwefel und ein beständiges Umrühren nötig ist.

Öl, Theeröl oder dergl. wird durch Zusatz von Chlorschwefel und nachheriges Umrühren in eine gummiartige Masse umgewandelt und in diese der trockene, pulverisierte Sauerstoffträger eingerührt und gut vermischt, worauf der teigartige fertige Sprengstoff zu Patronen verarbeitet werden kann. Soll ein Sprengstoff, der aus Sauerstoffträgern und harten gepulverten Nitroderivaten, wie Dinitrobenzol, Mono- und Dinitronaphthalin, Nitrophenol und dergl. besteht, wasserdicht gemacht werden, so vermischt man den fertigen pulverförmigen Sprengstoff mit einem kleineren, bestimmten Theil eines beliebigen zu Gummi verwandelten Öles und verarbeitet die entstandene Paste ebenfalls zu Patronen. In der Praxis soll sich folgende Zusammensetzung besonders bewährt haben: Theer, Theeröl u. s. w. oder Nitroderivate dieser Stoffe werden mit 5 bis 6 Proc. Chlorschwefel vermischt und so lange gerührt, bis eine klebende, gummiartige Masse entstanden ist. Zu derselben werden dann 75 bis 80 Proc. eines feingepulverten festen Sauerstoffträgers zugegeben und das Ganze zu einer plastischen Masse verarbeitet bez. geknetet und hieraus auf gewöhnliche Art Patronen hergestellt.

Darstellung von hochprozentigem Doppelsuperphosphat. Nach Schüler

(D.R.P. No. 104 364) wurde Doppelsuperphosphat, d. h. Superphosphat von einem Gehalt von etwa 40 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure, bisher in der Weise dargestellt, dass man Phosphorsäure von gewöhnlich 1,53 bis 1,63 spec. Gew. mit fein gepulvertem hochprozentigen Phosphat in Mischmaschinen zusammenführte, das Gemisch in gemauerten Kammern einige Tage sich selbst überliess und dann wie gewöhnliches Superphosphat darrte, schleuderte und siebte. Dies Verfahren leidet an dem Übelstande, dass man zum Aufschliessen nur besonders leicht zersetzbare, hochprozentige und daher theure Phosphate anwenden kann, ferner erfolgt die Aufschliessung selbst stets nur unvollkommen, so dass das fertige Fabrikat meistens 4 bis 8, ja 10 Proc. unlösliche Phosphorsäure enthält. Während chemisch reines Monocalciumphosphat $\text{Ca H}_4(\text{P O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ 56,35 Proc. Phosphorsäure enthält, wasserfreies sogar 60,68 Proc., schwankt der Gehalt des im Handel vorkommenden Doppelsuperphosphats von 38 bis 43 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure bei 4 bis 8 Proc. unlöslicher Phosphorsäure; gewöhnlich enthält es 40 Proc. Um die Aufschliessung zu verbessern, hat man erfolglos versucht, das Einröhren mit angewärmerter Phosphorsäure vorzunehmen. Anders gestaltet sich der Vorgang, wenn man das Phosphatmehl mit schwächerer Phosphorsäure kocht. Dies Verfahren gestattet auch, carbonathaltige Phosphate anzuwenden, da die die Reaction aufhaltende Kohlensäure aus dem dünnen Gemenge entweicht und beim Sieden fast vollständig ausgetrieben wird. Man röhrt Phosphatmehl und Phosphorsäure in besonderen einfachen Mischmaschinen oder auch direct in der Eindampfpfanne zusammen, dampft das Gemenge über freiem Feuer oder besser mit Dampf bis zum Siedepunkt von ungefähr 110° , unter bestimmten Umständen auch bis 115° ein, lässt es hierauf in bleiernen Kühlpfannen oder auch den üblichen Kellern erkalten und erhält so eine feste Masse, welche frei von Pyrophosphat ist und nach dem Darren ein Doppelsuperphosphat mit meist weniger als 0,5 Proc. unlöslicher Phosphorsäure bei nur 3 bis 4 Proc. freier Phosphorsäure ergibt. Ist der Siedepunkt auf 110° gestiegen, so ist der Aufschluss vollendet, das Gemisch kann sich daher von selbst nicht weiter erhitzen und muss erkalten. Da bei 110° oder selbst bei 115° noch keine Pyrophosphorsäure entsteht, so ist das Fabrikat naturgemäß frei davon. Zu beachten ist, dass das Phosphatmehl äusserst fein gemahlen ist (mindestens Sieb No. 80). Am besten eignet sich das sog.

Filtermehl, welches von der Entstaubungsanlage gesammelt wird. Hat man kein genügend feines Mehl zur Verfügung, so kann man die grösseren Phosphattheilchen durch Absetzenlassen aus dem Gemisch von Säure und Phosphatmehl entfernen, ehe man es in die Kochpfanne fliessen lässt. Man kann jedes Phosphat, auch die niegrigrädigen anwenden, ebenso kann man schwer zersetzbare Phosphate, wie Apatite, verarbeiten. Sehr geeignet sind die Phosphatkreiden, wie Ciplyphosphat, auch die in den Phosphatkreideschlammereien als Nebenproduct abfallenden phosphatarmen Kreiden können damit verarbeitet werden.

Die Darstellung der Phosphorsäure erfolgt nach dem allgemein in der Industrie üblichen Verfahren, jedoch achte man beim Einröhren darauf, dass die entstehende Säure etwas mehr Kalk enthält, als zur Bindung der in ihr vorhandenen Schwefelsäure nöthig ist, da letztere nur so genügend vollständig als Gyps abgeschieden werden kann. Man kann das Phosphatmehl in die schwache Phosphorsäure von der Auslaugerei geben, also Concentration und Aufschliessen verbinden; besser jedoch concentrirt man die Phosphorsäure für sich, trennt sie von dem ausgeschiedenen Gyps und schliesst dann kochend auf. Man erhält so Producte von höherem Titer.

Bei Verarbeitung carbonatreicher Phosphate, z. B. von Algierphosphat, ist es zweckmässig, die Phosphorsäure auf ein spec. Gew. von 1,38 einzudampfen. Man trägt auf 1 cbm dieser Säure, in welchem etwa 450 k Gesammtphosphorsäure mit etwa 405 k freier Phosphorsäure enthalten sind, 393 k eines 29,5 proc. fein gepulverten Algierphosphats unter fortgesetztem Umrühren ein. Wegen des starken Schäumens muss dies sehr vorsichtig vorgenommen werden. Nachdem Phosphat und Säure zusammengerührt sind, gibt man Dampf, worauf zunächst wieder starkes Aufschäumen eintritt, was man durch Aufgiessen von Fett, Aufblasen von Dampf oder in sonst geeigneter Weise bekämpfen kann. Der Pfanneninhalt kommt bei 106° bis 107° ins Sieden, fängt bei 109° an dicker zu werden und wird, wenn die Temperatur auf 110° gestiegen ist, in die Kühlpfannen oder Keller ausfliessen gelassen. Das erstarrte Product wird gedarrt, geschleudert und gesiebt und ergibt ein Doppelsuperphosphat von 50 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure.

Bei Verarbeitung carbonatischer Phosphate kann man auch noch stärkere Säure bis 1,45 spec. Gew. beim Einröhren anwenden. Der Pfanneninhalt kommt dann erst bei 109° ins Sieden, doch ist obige Stärke vor-

zuziehen, da sich bei ihr das Schäumen besser bekämpfen lässt

Ein etwas stärkeres Doppelsuperphosphat bei Anwendung obigen Algierphosphats, z. B. von 52 Proc., erhält man, wenn man die Phosphorsäure zuerst auf 1,5 spec. Gew. eindampft und nach dem Abscheiden des Gypes mit Wasser auf obige Stärke verdünnt. Verarbeitet man carbonatarme Phosphate, wie Peace River, oder schwer aufschliessbare Phosphate, wie Apatite, so ist es besser, das Eindampfen bis zur Siedetemperatur von 112 bis 115° fortzusetzen; man kann auch bei der Verarbeitung von Apatiten die Säurestärke bis 1,49 spec. Gew. steigern.

Die Grädigkeit des Productes wird einerseits durch den Gypsgehalt der Phosphorsäure, andererseits durch den Sand- und Fluorcalciumgehalt sowie den Titer des Zusatzphosphates beeinflusst. Man kann nun die durch das Zusatzphosphat in das Product eingeführte Sand- bez. Fluorcalciummenge dadurch einschränken, dass man die Phosphorsäure kalkreicher, also weniger sauer darstellt. Ein gewisser Kalkgehalt der Phosphorsäure ist so wie so erwünscht, um die Abscheidung der Schwefelsäure sicher zu bewirken. Nimmt man mehr Phosphat zum Einröhren auf die gleiche Menge Schwefelsäure, so wird die Phosphorsäure reicher an Monocalciumphosphat und ärmer an freier Phosphorsäure. Dasselbe erreicht man, wenn man die Phosphorsäure mit etwas Phosphat erhitzt, von dem Sand u. s. w. trennt und dann mit dem Rest des Phosphats fertig kocht.

Am einfachsten und billigsten erhält man eine für das Verfahren geeignete saure Monocalciumphosphatlauge, wenn man Superphosphat auslaugt. Da Superphosphat gewöhnlich nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ der vorhandenen Phosphorsäure im freien Zustande enthält, so braucht man zur Sättigung auch nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ der Menge an Zusatzphosphat gegenüber dem oben beschriebenen Verfahren; man führt daher auch nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ der Sand- bez. Fluorcalciummenge in das Product ein und erhält demgemäß leichter hochgrädige Waare. Man kann das Superphosphat nach dem Aufröhren mit Wasser bez. schwacher Lauge in Filterpressen auslaugen, oder man kann es durch Absetzenlassen oder auch in Filterbottichen erschöpfen. Natürlich kann man diese Verfahren auch combiniren, z. B. die starken Laugen durch Abgiessen gewinnen und den Schlamm in der Filterpresse auswaschen. Durch sorgfältiges, nach dem Gegenstromprinzip durchgeföhrtes Laugen kann man die Superphosphate in nur starke Lauge von 1,26 bis 1,35 spec. Gew. einerseits und aus-

gewaschenen Gyps andererseits zerlegen. Da obige Lauge unmittelbar für das Verfahren geeignet ist, so spart man das besondere Eindampfen derselben. Das schliesst natürlich nicht aus, dass man bei ausnahmsweise schlecht laugenden Superphosphaten die schwächeren Laugen auf obige Stärke ein dampft; auch kann man, um besonders hochgrädige Waare zu erzielen, die Lauge auf 1,38 bis 1,41 spec. Gew. concentriren.

Man arbeitet folgendermaassen: Die Lauge, welche unschwer mit mindestens 1,26 spec. Gew. erhalten werden kann, wird, wenn nöthig, klären gelassen und dann auf ihren Gehalt an freier Säure untersucht. Hier nach berechnet man die zum Zusatz nöthige Phosphatmenge, die gerade hinreicht, sämmtliche Phosphorsäure als Monocalciumphosphat zu binden.

Eine Algiersuperphosphatlauge von 1,285 spec. Gew. enthalte z. B. 260 k Gesammt phosphorsäure in 1 cbm, wovon 68,16 k freie Säure sei. Man röhrt 60 k eines 29,5 proc. Algierphosphatmehls vorsichtig ein und gibt dann Dampf. Der Pfanneninhalt kommt bei 101 bis 102° ins Sieden, hat von 105 bis 107° Neigung zum Steigen und wird bei 110° ausgegossen. Nach dem Darren erhält man ein Product von 52 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure. Will man absichtlich ein schwächeres Fabrikat herstellen, so nimmt man schwächer, mehr gypshaltige Lauge zum Aufschliessen; um ein besonders starkes Product zu erzielen, concentrirt man die Lauge vorher auf 1,38 bis 1,41 spec. Gew., trennt sie vom Gyps und arbeitet wie oben.

Inwieweit der Titer durch die Laugenstärke beeinflusst wird, zeigt folgendes Beispiel. Beim Auslaugen desselben Algiersuperphosphats und dem Verkochen der Laugen mit der jeweilig nöthigen Menge desselben Algierphosphats erzielte Schüler die nachfolgenden Producte.

Verarbeitet wurden:

- a) Lauge von 1,18 spec. Gew. = 46,4 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure.
- b) Lauge von 1,285 spec. Gew. = 52 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure.
- c) Lauge von 1,38 spec. Gew. = 54 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure.

Die Lauge a hatte 155 k Gesammtphosphorsäure mit 35,5 k freier Säure pro Cubikmeter und wurde mit 32 k Phosphat verkocht;

Die Lauge b hatte 260 k Gesammtphosphorsäure mit 68,16 k freier Säure und 60 k Phosphat;

Die Lauge c hatte 355 k Gesammtphosphorsäure mit 115 k freier Säure und 104 k Phosphat.

Die Arbeitsweise war in allen drei Fällen genau die gleiche; nur begann Lauge a bei 100°, Lauge b bei 101 bis 102° und Lauge c bei 103° zu sieden; stark gypshaltige Laugen wie a können nur bis 106° eingekocht werden, was bei ihnen genügt. Wendet man an Kalkcarbonat arme Phosphate als Zusatz an, so kocht man bis 112°.

Mit schwachen Phosphaten, z. B. Peace River, erhält man naturgemäss schwächere Doppelsuperphosphate; mit hochgrädigen Apatiten, Guanos oder Knochenasche und Laugen von 1,38 bis 1,41 spec. Gew. kommt man auch über 54 Proc. hinaus.

Durch Auslaugen von Superphosphaten, welche viel Eisenoxyd und Thonerde enthalten, erhält man Laugen, welche nur dann zur Darstellung von hochgrädigem Doppelsuperphosphat geeignet sind, wenn die Superphosphate vor dem Laugen genügend lange abgelagert und die Sesquioxyde zurückgegangen sind, oder wenn man die Laugen vor dem Verkochen reinigt.

Aus abgelagertem Peace River-Superphosphat wurde z. B. beim Verkochen der Lauge mit Peace River ein Product von 48,5 Proc. wasserlöslicher und nur 0,3 Proc. unlöslicher Phosphorsäure erhalten. Von Eisen kann man die Lauge reinigen durch ein Ferrocyanalsalz, z. B. Ferrocyanalcium, besser jedoch scheidet man Eisenoxyd und Thonerde zusammen ab, indem man die Lauge zum Siedepunkt erhitzt, nachdem vorher die freie Säure durch Zusatz irgend einer Base, z. B. von kohlensaurem Kalk, ganz oder theilweise neutralisiert wurde. Eisenoxyd und Thonerde scheiden sich hierbei als Biphosphat aus; Calciumbiphosphat fällt nur in geringer Menge mit.

Eine frische Tennessee-Superphosphatlauge ergab beim Verarbeiten mit Florida-Hardrock ein Doppelsuperphosphat von 45,5 Proc. wasserlöslicher und 6,28 Proc. unlöslicher Phosphorsäure, wovon allerdings 4,64 Proc. citratlöslich waren. Dieselbe Tennessee-Lauge welche 72,4 k freie Säure in 1 cbm enthielt, wurde mit 52,5 k Kreide von 54,39 Proc. Ca O versetzt, aufgekocht und von dem schleimigen Rückstand getrennt. Die Lauge hatte nun nur noch 14,2 k freie Phosphorsäure in 1 cbm und gab nach dem Verkochen mit 14,5 k Florida-Phosphat ein Doppelsuperphosphat von 51,9 Proc. wasserlöslicher und 2,36 Proc. unlöslicher Phosphorsäure. Daneben wurde $\frac{1}{5}$ des Gewichtes des Doppelsuperphosphates an Präcipitat von 30 Proc. Phosphorsäure gewonnen, welches fast die sämmtliche Menge Eisenoxyd und Thonerde des Tennessee-Superphosphats enthielt.

Herstellung von Bleiweiss. Nach E. Beiley, W. Th. Hey und G. R. Cox (D.R.P. No. 103 688) dient der geschlossene Behälter A (Fig. 208) zur Aufnahme des zu verflüchtigenden Bleies, wobei durch die Feuerung B das Blei auf den gewünschten Hitzegrad gebracht wird. Ein aus Kohle

gebildeter durchbohrter Pol *C* ist mittels einer Stütze *D* mit einer in dem Lagerbügel *F* drehbaren Regelschraube *E* verbunden. In das in der Mitte der Kohle *C* befindliche Loch mündet ein Rohr *G*, welches die erforderlichen Dämpfe und Gase in das Innere des Behälters *A* leitet. Die Gase werden in einem Behälter *H* zusammengemischt, indem der Dampf durch ein Rohr *I*, welches bis dicht an die Oberfläche *K* einer Lösung von Essigsäure hinanreicht, in den unteren Theil des Behälters *H* eingeführt wird. Ein Einströmungsrohr *L* dient als Zuleitung von Kohlensäure in den Behälter *H* und das Gemisch von Kohlensäure, Wasser- und Essigsäuredampf strömt durch das Rohr *G* aus.

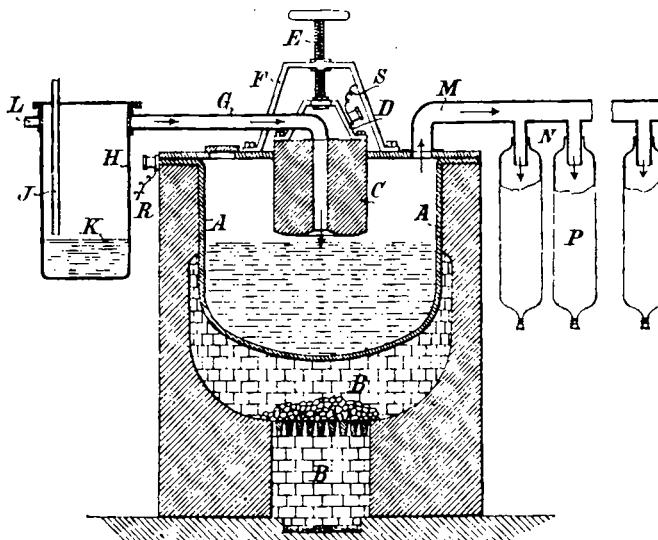


Fig. 208.

An dem Behälter *A* ist ein Ausströmungsrohr *M* vorgesehen und an diesem befinden sich Rohrstützen *N*, an welche Sammelbehälter *P* aus Flanell angehängt sind. Der positive Pol *R* eines elektrischen Stromkreises ist mit dem Behälter *A* verbunden und der zugehörige negative Pol *S* ist mit der Stütze *D* der Kohle *C* verbunden.

Das Blockblei wird in den Behälter *A* gelegt, in welchem es geschmolzen wird. Nachdem die Stellung der Kohle *C* durch die Schraube *E* geregelt ist, lässt man Dampf und Kohlensäure sich entwickeln, worauf diese ihren Weg durch das Rohr *G* nach der Mittelbohrung der Kohle *C* nehmen, so dass die erwähnte Gasmischung mit der Oberfläche des geschmolzenen Bleies in Berührung kommt. Ein elektrischer Strom von einer Dynamomaschine, welcher von der Klemme *R* nach der Klemme *S* strömt, bildet zwischen der Kohle *C* und der Oberfläche des geschmolzenen Bleies einen Bogen, welcher die Verflüchtigung

des Bleies herbeiführt; hierbei verbinden sich die Dämpfe mit den in den Behälter *A* durch das Rohr *G* eintretenden Gasen und nehmen ihren Weg durch das Ausströmungsrohr *M* in die Sammelbehälter *P*, wo sie sich verdichten und in einem fein vertheilten Zustande niederschlagen.

Organische Verbindungen.

Herstellung von Acetylenschwarz.
Nach L. J. E. Hubou (D.R.P. No. 103 862) wird eine starke Stahlröhre *A* (Fig. 209) durch Metallschraubkappen *B* und *B'* ver-

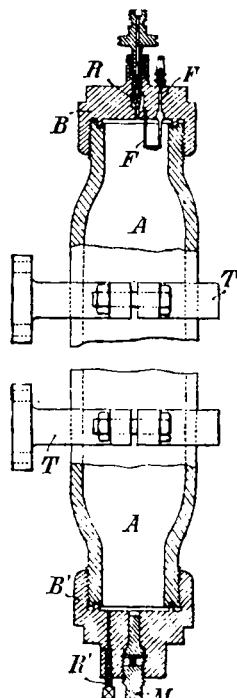


Fig. 209.

schlossen. Die Metallschraubkappe *B* ist mit einem Hahn *R* versehen, der zur Einführung des Acetylens unter Druck und zum Ableiten des Gases nach der Reaction dient. Derselbe trägt eine Zündleitung *F*, mit der ein Metallfaden *F'*, welcher durch einen elektrischen Strom glühend gemacht wird, verbunden ist. Einer der Pole des elektrischen Stromes ist an der Zündleitung *F* befestigt, welche isolirt ist, und der andere an der Röhre *A*; der Strom kann mittels eines Commutators geschlossen und unterbrochen werden. Der Verschluss *B'* hat einen Hahn *R'* für die Entfernung der Luft und gewünschtenfalls ein Manometer *M*, um den Druck im Augenblick der Zersetzung des Acetylens abzulesen. *T* sind Bänder, welche die Röhre *A* halten. In einer dieser Röh-