

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1905. Heft 8.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annonceexpedition von August Scherl G. m. b. H.,
Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Höhestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keils Nachf., G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8—M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

M. Neumann: Studien über Phosphordarstellung 289.

V. Hassreidter: Zur Löslichkeit des Schwefelkupfers in Alkalipolysulfuren 292.

N. Jenner: Absorptionsgefäß zum Auffangen von Schwefelwasserstoff bei Schwefelbestimmungen in Stahl und Eisen 292.

C. Bender: Über die Schwefelbestimmung nach Eschka 293.

Th. Knösel: Die Begutachtung künstlicher Dünger; mit Nachschrift von Dr. Aumann 293.

A. A. Shukoff und P. J. Schestakoff: Über eine direkte Methode zur Glycerinbestimmung 294.

Fritz Krull: Die Kartellfrage 295.

Referate:

Pharmazeutische Chemie 302: — Chemie der Nahrungs- und Genussmittel; Wasserversorgung 304: — Elektrochemie 309.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Neu-York: Die Besteuerung des Alkohols; — Die Zollrückvergütungen in den Vereinigten Staaten 311; — Zuckerhandel der Vereinigten Staaten; — Die American Beet Sugar Co.; — Die Windsor Co.; — Quecksilberproduktion in den letzten Jahren; — Wien 312; — Berlin; — Handelsnotizen 313; — Dividenden 314; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 215; — Patentlisten 316.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Pommern: Prof. Krankenhagen: Neuere Anschauungen über die Beschaffenheit der Materie (Ionen. Elektrone.) 319; — Bezirksverein Hamburg: Prof. Dr. Dennstedt: Eine Schnellmethode der Elementaranalyse 320.

Studien über Phosphordarstellung.

Von Dr. M. NEUMANN.

(Eingeg. d. 29./I. 1905.)

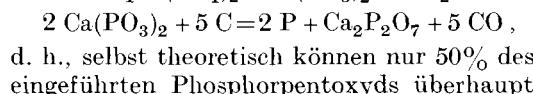
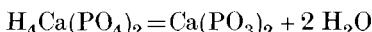
Die in Heft 4, Seite 132 ff. dieser Z. veröffentlichten Studien Waller Hempeis über Phosphorgewinnung veranlassen mich zur Bekanntgabe meiner Versuche in dem gleichen Gebiet. Wie Hempeis sehr richtig bemerkt, sind die bisherigen Angaben in der Literatur über diesen Gegenstand so mangelhaft (und auch wohl so veraltet), daß alle Veröffentlichungen neuer Versuche und Erfahrungen mit Interesse begrüßt werden dürfen und vielleicht auch dazu beitragen werden, das von speziell interessanter Seite augenscheinlich sorgsamst gehütete mysteriöse Dunkel hinsichtlich der modernen Phosphordarstellung ein wenig zu lichten.

Ausdrücklich möchte ich darauf hinweisen, daß ich im Gegensatz zu Hempeis meine Versuche ohne Zuhilfenahme der Elektrizität ausgeführt habe, daß es also nicht Wunder nehmen darf, wenn sich die Resultate meiner Versuche mit den seinen nicht decken. Während nun Hempeis bei der Reduktion von Metaphosphorsäure¹⁾ mit Kohle zu einem absolut nega-

tiven Resultat gelangt, sind meine Versuche gerade der Darstellung von Phosphor aus dieser Säure gewidmet. Ich erhalte Resultate, die meines Erachtens so ermutigend sind, daß diese Darstellungsweise durchaus mit jeder direkten aus Phosphat mittels des elektrischen Lichtbogens oder der elektrischen Widerstandsheizung zu konkurrieren in der Lage sein dürfte, wenn sie ihnen nicht sogar überlegen ist.

Die allgemeinen Gesichtspunkte, die mich zur Verwendung der Metaphosphorsäure als Reduktionsmaterial bewogen, sind folgende:

Das alte Reduktionsgemisch von Monocalciumphosphat und Kohle, das W. Hempeis mittelst des elektrischen Lichtbogens bis zu 92,5% der eingeführten P_2O_5 zersetzen kann (diese 92,5% bedeuten aber noch lange nicht die Ausbeute an wirklich gewonnenem, reinen Phosphor), erweist sich schon rein theoretisch als durchaus unrationell:



phosphat mit Zink, Aluminium usw. reduzieren und so Phosphordarstellen. Die technische Durchführbarkeit dieser Idee, die wohl nur einem Laboratoriumsversuch entstammt und sich vielleicht zum Vorlesungsversuch eignen mag, verbietet sich aber aus naheliegenden Gründen.

¹⁾ Ähnliche Gedanken, wie die, die mich geführt haben, mögen auch Arnold Rossel 1892 zur Einreichung des D. R. P. 71259 veranlaßt haben. Er will zwar Metaphosphorsäuren oder Alkalimetapho-

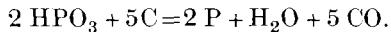
zur Reduktion gelangen; die übrigen 50% verbleiben als Calciumpyrophosphat, eventuell sogar durch weitere Umwandlung als Orthophosphat in der Schlacke.

Anders liegt der Fall, wenn man Phosphorsäure mit Kohle mischt; theoretisch gelangt die gesamte Phosphorsäure zur Reduktion:



Während es technisch unmöglich ist, eine Monocalciumphosphatlösung auch nur einigermaßen von Calciumsulfat und von der überschüssigen Schwefelsäure zu befreien, Substanzen, die wie H e m p e l richtig angibt, gleichfalls reduziert werden und durch Bildung von weiterem Calciumpyrophosphat und von Phosphorsulfiden zu Phosphorverlusten Veranlassung geben, gelingt es ohne Mühe, eine von Calciumsulfat und Schwefelsäure technisch freie Phosphorsäure zu erhalten. Die durch Extraktion der Phosphate mit Schwefelsäure hergestellte rohe Phosphorsäure enthält 1—2% freie Schwefelsäure, die unter Beobachtung der nötigen Kautelen mit Kalk abgestumpft wird. Nach Klärenlassen und bei richtigem Operieren darf diese gereinigte konz. Orthophosphorsäure nur noch ca. 0,1—0,3% Gips und nur 0,02—0,05% freie Schwefelsäure enthalten. Daß bei dem Abstumpfen mit Kalk, so gearbeitet werden muß, daß Phosphorsäureverluste durch Bildung von HCaPO_4 usw. ausgeschlossen sind, ist selbstverständlich.

Die Orthophosphorsäure zur Reduktion zu bringen, ist ihrer Flüchtigkeit halber ausgeschlossen; sie wird deshalb in Metaphosphorsäure übergeführt und diese dann als Reduktionsmaterial benutzt:



Außer diesen allgemeinen Vorzügen der Metaphosphorsäure als Ausgangsmaterial ergeben sich noch folgende besondere:

1. Man braucht zur Darstellung der Metaphosphorsäure nicht von der teuren Knochenasche auszugehen, sondern man kann dazu die allerschlechtesten und allerbilligsten Rohphosphate, z. B. die belgischen, benutzen. Trotzdem ist man in der Lage, aus diesem minderwertigen Rohmaterial durch geeignete Extraktionsarbeit die Phosphorsäure mit einem relativ niedrigen $(\text{FeAl})_2\text{O}_3$ -Gehalt auszuziehen, und, wie bereits angegeben, von allen schädlichen, Verlust bedingenden Calciumverbindungen, ebenso wie von der Schwefelsäure nahezu völlig zu befreien. — Ebenso wie das Calcium halten natürlich auch Eisen, Aluminium und Magnesium entsprechende Phosphorsäuremengen in der Retortenschlacke zurück. Dieser Verlust läßt sich indessen, wie schon

Wöhler angegeben, durch Zusatz von Siliciumdioxyd vermindern.

2. Da die Metasäure im getrockneten Zustand zur Verwendung gelangt, ist jede schädliche Feuchtigkeit in der Retorte ausgeschlossen. Die Menge des bei der Reduktion aus der Metaphosphorsäure frei werdenden Konstitutionswassers beträgt nur die Hälfte des sich aus (trockenem?) $\text{H}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ entwickelnden. Die Möglichkeit der Bildung von Phosphorwasserstoffen, die H e m p e l Versuche störten, und die überaus verlustbringend sind, ist somit auf das Äußerste beschränkt, es sei denn, daß man P_2O_5 selbst zur Reduktion brächte. Außerdem scheint die bei der Reduktion der Metasäure erforderliche niedrige Temperatur der Bildung von Phosphorwasserstoffen, wenigstens des festen, nicht sonderlich günstig zu sein, da bei meinen Versuchen immer nur geringe Mengen dieser Verbindung erhalten wurden; sie gab auch niemals zu Störungen Veranlassung.

3. Nach meinen, allerdings mit mangelhaften Instrumenten ausgeführten, Temperaturbestimmungen beträgt die Reduktions temperatur etwa 650—850°; die Reduktion vollzieht sich jedenfalls schon bei dunkler Kirschrotglut. H e m p e l gibt für seine Reduktionsversuche eine Temperatur von ca. 1000—1200° an.

Hinsichtlich der Reduktionsdauer haben vergleichende Versuche gezeigt, daß sich die Reduktion der Metaphosphorsäure wesentlich schneller vollzieht, als die des Calciummonophosphats, resp. des Calciummetaphosphats; jene ist in etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ der Zeit auszuführen.

Die aus dieser niedrigen Reduktions temperatur- und dauer sich ergebenden Vorteile liegen auf der Hand; es wird nicht nur mit einer wesentlichen Kohlenerspartnis zu rechnen sein, sondern auch mit einer erhöhten Leistungsfähigkeit des Ofens und der Retorten und mit bedeutend geringerem Retortenbruch.

Die Versuche wurden ausgeführt mit Mengen von je 150 g trockner Masse in geeigneten, glasierten hessischen Retorten. Von Diffusion der Phosphordämpfe durch die Retortenwandungen habe ich nur ganz selten etwas bemerkt; schwieriger war es schon, Phosphordampfverluste durch die Dichtungen hindurch beim Übergang des Retortenhalses in den Vorstoß und von diesem zuden nach den Woulffschen Flaschen führenden Kondensationsleitungen zu vermeiden. Als ein hervorragend brauchbarer Kitt erwies sich eine stets feucht zu haltende Mischung von feinstem, fettem Bolus mit Asbestwolle. Die Kondensationsvorrichtung

bestand aus einer Batterie mit warmem Wasser gefüllter Woulffscher Flaschen. — Die Schwierigkeiten, welche Hempel bei der Kondensation schildert — sie wurden augenscheinlich durch die hohe Reduktionstemperatur und die sich dabei bildenden großen Mengen von Phosphorwasserstoffen veranlaßt — habe ich niemals zu konstatieren gehabt. Weiterhin versuchte ich durch Absaugen der Phosphordämpfe mittels einer kleinen Luftpumpe oder eines Aspirators den Gang des Reduktionsprozesses günstig zu beeinflussen. Obwohl diese Versuche nicht bis zu einem abschließenden Urteil durchgeführt werden konnten, dürfte doch als erwiesen anzunehmen sein, daß durch dieses Absaugen die Neigung der Phosphordämpfe durch die Dichtungen (Retortenwandungen?) hindurchzudiffundieren aufgehoben wird, und daß die sonst hin und wieder auftretende Verstopfung der Kondensationsleitungen vermieden werden.

Wohlverstanden, es darf kein Vakuum geschaffen werden, damit nicht etwa eine Diffusion der Verbrennungsgase und der Luft in die Retorte und in die Kondensationseinrichtung erfolgt; es soll nur der Überdruck in der Retorte ausgeglichen werden, der durch das vorgelagerte Kondensationswasser hervorgerufen wird.

Bei Verarbeitung von aus schlechten belgischen Rohphosphaten von ca. 50% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und 6—7% $(\text{FeAl})_2\text{O}_3$ hergestellter Metaphosphorsäure gelang es, Ausbeuten von 80% an gereinigtem Phosphor zu erzielen. Bei Verarbeitung reicher amerikanischer Phosphate mit nur 2—3% $(\text{FeAl})_2\text{O}_3$ auf 75% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ werden sich die Ausbeuten voraussichtlich noch steigern lassen.

Die durch Beimengung von amorphem Phosphor, von festem Phosphorwasserstoff, Phosphorsulfiden usw. teilweise strengflüssigen oder auch zähen Kondensationsprodukte schmolzen bei höherer Temperatur leicht zusammen und hinterließen eine Schlacke, die aus diesen Verunreinigungen bestand.

Außer der Ausbeute von ca. 80% der eingeführten P_2O_5 an fast weißem glänzendem Phosphor (durch Bichromat und Schwefelsäure gereinigt) waren an amorphem Phosphor vorhanden ca. 6—8% der P_2O_5 , im Kondensationswasser fanden sich, aus überdestillierten Spuren von H_3PO_4 oder durch Verbrennung von Phosphor herstammend, noch ca. 3—4% der P_2O_5 , so daß nur ca. 10% der P_2O_5 als verloren zu betrachten sind. Diese waren teils in der Retortenschlacke (ca. 5%) als unreduzierbares Silikophosphat zurückgeblieben, teils waren sie durch Bil-

dung von Phosphorwasserstoffen und anderen Phosphorverbindungen verloren gegangen.

Das sind Resultate, die mit denen H e m p e l s, der aus Metaphosphorsäure gar keinen Phosphor erhalten konnte, nur dadurch in Einklang zu bringen sind, daß man annimmt, seine elektrische Beheizung hat verhängnisvoll eingewirkt, oder die Metaphosphorsäure ist in zu feuchtem Zustand zur Verwendung gelangt.

H e m p e l gibt an, es sei ihm gelungen, nach dem P e l l e t i e r schen Verfahren bei Verwendung seines reinen, aus Knochenasche hergestellten Reduktionsgemisches ca. 92,5% des P auszubringen, der der Theorie nach erhalten werden sollte. Wie er weiter angibt, rechnet er bei diesen 92,5% auch den in Verbindungen wie Phosphorwasserstoff usw. übergeführten Phosphor mit. Auch der erschmolzene Phosphor, der nicht gereinigt wurde, enthielt sicher noch Verunreinigungen wie Phosphorarsenid, Phosphorantimonid, Phosphorsulfid, so daß es unmöglich ist, aus dieser Angabe sich ein Bild zu machen, wieviel Prozente P_2O_5 tatsächlich in reinen, weißen Phosphor übergeführt worden sind.

Jedenfalls geht aus H e m p e l s und meinen Angaben hervor, daß die Verwendung der teuren elektrischen Heizung oder des elektrischen Lichtbogens zur Erzielung hoher Ausbeuten durchaus nicht notwendig ist. Es ist noch die Frage, ob diese Methoden wirklich die Berücksichtigung verdienen, die ihnen in der letzten Zeit geschenkt worden ist.

Bei Selbstfabrikation der Metaphosphorsäure aus billigem Rohmaterial ergibt sich nach der von mir vorgeschlagenen Arbeitsweise ein Selbstkostenpreis von ca. 1,50 bis 1,60 Mark für 1 kg gereinigten gelben Phosphors.

Das auf den alten W ö h l e r schen Vorschlägen aufgebaute R e a d m a n sche Verfahren, das direkt vom Tricalciumphosphat ausgeht, das somit Extraktions-, Konzentrations- und Trocknungskosten des Reduktionsmaterials umgeht, erscheint a priori äußerst bestechend und verlockend. — Zu vergessen ist dabei aber nicht, daß die Reduktionstemperatur in diesem Falle noch erheblich höher liegt als bei dem Monocalciumphosphat-Verfahren (H e m p e l gibt sie auf ca. $1200-1450^\circ$ an), daß also der Kraftverbrauch bei naturgemäß auch höheren Heizkosten ein ganz gewaltiger ist. Dazu kommen die außerordentlich hohen Kosten für Verschleiß des Ofens und der Elektroden, und — recht mäßige Ausbeuten.

H e m p e l gibt zwar an, daß es möglich

sei, bei Verarbeitung der vorzüglichen, teuren Knochenasche 92% des vorhandenen Phosphors durch Destillation aus der Masse zu entfernen, unterläßt aber auch hier leider mitzuteilen, wie viele Prozente an reinem, weißem Phosphor in der Tat gewonnen werden können.

Readman, Z. f. a. Ch. 1891, 654 und 1892, 151 will bei Rohphosphaten (guten amerikanischen!) zwar 72% Ausbeute erzielen; Verf. glaubt aber zu wissen, daß noch bei keinem Verfahren, das Rohphosphate mittels des elektrischen Lichtbogens zerstört, sei es unter Zumischung von Kohle oder von Siliciumdioxyd oder eines Gemisches von beiden, bisher bessere Ausbeuten als höchstens 60% erzielt wurden, und auch diese nur unter Aufwendung horrender Kraftmengen. — Wo wären die aber so billig zu haben, daß sie nicht in Betracht kämen!

Zur Löslichkeit des Schwefelkupfers in Alkalipolysulfuren.

Von V. HASSREIDTER, Prayon-Trooz.
(Eingeg. d. 26. 1. 1904.)

Es ist eine allgemein und längst bekannte Tatsache, daß Schwefelkupfer in gelbem Schwefelnatrium löslich ist, und daß diese Löslichkeit noch vermehrt wird, wenn die Bildung der Polysulfure auf trockenem Wege stattgefunden hat, wie dies bei dem vielfach in Anwendung kommenden Schmelzen mit Soda und Schwefel der Fall ist. —

Es leuchtet ein, daß unter den obwaltenden Verhältnissen bei der Analyse gewisser Metalle, Legierungen oder Erze, welche neben Kupfer noch Arsen, Antimon oder Zinn enthalten, sich unter Umständen der größte Teil des Kupfers, ja sogar dessen Gesamtmenge, in Lösung neben den drei genannten Metallen vorfinden und so gänzlich übersehen werden kann.

Die in den besten Lehrbüchern enthaltenen Vorschriften, wonach der Kupfergehalt in gewissen Metallen (z. B. Zinn) durch Schmelzen der Oxyde mit Schwefelleber auszuführen sei, haben demnach nur einen ganz beschränkten Wert.

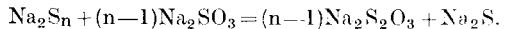
E. Prost und A. van de Castele¹⁾ haben bei ihren diesen Gegenstand betreffenden Versuchen gefunden, daß beim Schmelzen mit einer Mischung von gleichen Teilen Soda und Schwefel und darauffolgendem Ausziehen der Schmelze mit Wasser 3—64% des anwesenden Kupfers in Lösung gehen können, und daß dies schon ungünstige Verhältnisse sich noch schlimmer gestaltet, wenn man das Natriumcarbonat durch Kaliumcarbonat ersetzt.

Andererseits hat A. Rössing²⁾ dies dem Schwefelkupfer eigentümliche Verhalten ebenfalls

geprüft und festgestellt, daß sich dasselbe in gelbem Schwefelammon oder gelbem Schwefelnatrium als sulfokupfersaures Ammonium ($[\text{NH}_4]_2\text{Cu}_2\text{S}_7$) oder als sulfokupfersaures Natrium ($\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{S}_7$) löst; er gibt an, daß man allerdings fast alles Kupfer im Rückstande behalten kann, wenn man zum Auflösen der Schmelze kaltes Wasser verwendet und gleichzeitig einen Strom Wasserstoff durchleitet.

Als einfacheres und schneller zum Ziele führendes Mittel glaube ich empfehlen zu können, die Lösung der Polysulfure so lange unter stets wiederholten Zusätzen von (festem) Natriumsulfit zu kochen, bis die Lösung farblos oder fast farblos geworden ist, gleichgültig, ob die Polysulfure durch Schmelzen mit Schwefelleber entstanden sind, oder ob sie sich bei der Digestion der noch freien Schwefel enthaltenden Metallsulfide mit einfach Schwefelnatrium gebildet haben.

Bekanntlich wirkt Natriumsulfit auf Polysulfure in der Weise ein, daß sich Natriumhyposulfit und Monosulfür bildet:



Bei Ausführung einer Reihe von Analysen von antimon-, blei- und kupferhaltigen Erzen, welche nur durch Schmelzen mit Soda und Schwefel aufgeschlossen werden konnten, hat sich diese Behandlung des wässrigen Auszuges der Schmelze als sehr vorteilhaft für die quantitative Abscheidung des Kupfers ergeben. —

Schließlich möchte ich nicht unerwähnt lassen, daß Leerenier³⁾ die Umwandlung der Polysulfure mittels Natriumsulfit zur Erreichung einer für die elektrolytische Bestimmung des Antimons geeigneten Lösung empfohlen hat.

Chem. Laboratorium der Société an. métall. de Prayon. Januar 1905.

Absorptionsgefäß zum Auffangen von Schwefelwasserstoff bei Schwefelbestimmungen in Stahl und Eisen.

Von N. JENNER.

Das neue Absorptionsgefäß ist ganz aus Glas gefertigt und dient als Vorlage zum Auffangen von Schwefelwasserstoff bei gewichts- oder maßanalytischen Schwefelbestimmungen. Auf einem Fuß von Glas sind mehrere Kugeln von je 10 ccm

Inhalt angeschnmolzen, von denen die oberste in ein trichterförmiges Gefäß von ca. 50 ccm Inhalt, welches mit Ausguß verschen ist, übergeht.

Die entwickelten Gase werden mit Hilfe eines Glasrohres bis auf den Boden des mit Absorptionsflüssigkeit gefüllten Gefäßes eingeleitet. Sie müssen dann beim Aufsteigen sämtliche 5 Kugeln passieren und werden in jeder Kugel aufgehalten. Dadurch wird eine innige Berührung des Gases mit der Flüssigkeit erzielt.

Der neue Apparat gewährleistet eine sichere Absorption der hindurchgeleiteten Gase und ist leicht und bequem zu handhaben.

¹⁾ Bulletin Associat. belge chimistes, 1897, 103.

²⁾ Z. analyt. Chem. 1902, 1.

³⁾ Chem.-Ztg. 13, 1218 (1889).