

zielen, außerdem 6—8% an amorphem Phosphor, während dabei 5% an Phosphorverbindungen erhalten wurden neben 3—4% an Phosphorsäure, wenn mir so im Hempelschen Sinne also ein Ausbringen von 90—95% gelungen ist, so sind das Resultate, die sich mit Hempels Versuchen, der bei der Reduktion der Metaphosphorsäure nur sehr wenig zusammen schmelzbaren Phosphor erhalten konnte, dessen Menge augenscheinlich so gering war, daß nicht einmal für nähere quantitative Bestimmung Interesse vorlag, in keiner Weise decken, und die mir vollauf Veranlassung zu einer Berichtigung boten. Ich begreife deshalb nicht, wie Hempel in Heft 11 d. Z. S. 402 behaupten kann, daß meine Versuche nur als eine Bestätigung seiner Angaben aufzufassen seien.

Ich bin dabei vom allerschlechtesten Rohmaterial, den belgischen Phosphaten, ausgegangen, während Hempel die Knochenasche, das vorzüglichste Ausgangsmaterial, benutzte. Wenn ich schon ausdrücklich darauf hinwies, daß sich bei Verarbeitung der guten amerikanischen Phosphate noch bessere Ausbeuten erzielen lassen würden, so muß das erst recht für die Knochenasche zutreffen, ein Umstand, den Hempel in Abschätzung seiner und meiner Versuche nicht einfach mit Stillschweigen hätte übergehen dürfen. Hinsichtlich des die Verwendung der Metaphosphorsäure als Reduktionsmaterial durchaus verwerfenden Urteils Hempels halte ich mich auch heute noch auf Grund meiner Versuche für in jeder Beziehung berechtigt, der Verwendung dieser gegenüber dem Calciummonophosphat den Vorzug zu geben, und ich glaube auch heute noch, meiner Überzeugung Ausdruck geben zu sollen, daß die Metaphosphorsäurereduktion sogar mit dem Wöhler-Readmann-Verfahren zu konkurrieren in der Lage sein würde. Dadurch daß Hempel auf diese meine Anregung überhaupt eingehet und ausführlich zu beweisen sucht, daß ich mit meiner Auffassung im Unrecht sein müsse, gibt er direkt zu, daß meine Versuche etwas anderes als eine einfache Bestätigung seiner Arbeiten sind, da ein Metaphosphorsäure-Reduktionsprozeß, der nur sehr wenig Phosphor ergeben hat, als diskutabel und als mit einem anerkannt rentabel arbeitenden Prozeß vergleichbar, überhaupt nicht in Frage kommen kann.

Inwieweit im übrigen diese meine Überzeugung berechtigt ist, könnten natürlich nur exakte, im Großen ausgeführte Parallelversuche erweisen. Hempels gegenteilige theoretische Erwägungen kann ich als beweiskräftig in keiner Weise anerkennen. Leider verbietet mir der zur Verfügung gestellte Raum, ausführlich auf diese einzugehen und sie zu widerlegen; ich bin aber gern bereit, mich dieserhalb in anderer Weise mit Hempel in Verbindung zu setzen.

Hempels Bemerkung, daß meine Angabe hinsichtlich der nach dem Wöhler-Readmann-Verfahren bisher erzielten Ausbeuten von nur 60% an reinem Phosphor nur so verständlich sei, daß man annehmen müsse, jene Öfen seien schlecht konstruiert oder falsch geführt worden, veranlaßt mich zu der Bitte, Hempel möge mich in dieser

Beziehung durch authentische Angaben in seinem Sinne berichtigen. Bis dahin glaube ich, keine Veranlassung zu haben, an der Richtigkeit der mir von kompetenter Seite gewordenen Mitteilungen zu zweifeln, zumal es auch nicht anzunehmen ist, daß die junge deutsche Elektro-Phosphorindustrie über so viel bessere Ofenkonstruktionen verfügen solle als die ältere amerikanische. —

Hempel glaubt, mir einige unrichtige Auffassungen seiner Arbeit vorhalten zu müssen. — Ob er seine Versuche mittels des elektrischen Lichtbogens oder durch elektrische Widerstandsbeheizung ausgeführt, dürfte hinsichtlich der von ihm erzielten Resultate belanglos sein, da für die Praxis auch immer nur die erstere in Betracht kommt. Außerdem spreche ich auch verschiedene Male über die mit elektrischer Beheizung ausgeführten Hempelschen Versuche, so daß hinsichtlich meines Verständnisses in dieser Beziehung kein Zweifel sein kann.

Wenn ich erwähne, daß Hempel als Destillationstemperatur 1000—1200° festgestellt, so dürfte diese meine Angabe im abgerundeten Sinne den Hempelschen Angaben wohl entsprechen, da die eigentliche Destillation nach ihm erst bei 960° beginnt, bei 1050° ihr Maximum erreicht und bei 1170° noch nicht beendet ist. Oder legt Hempel selbst bei derartig hohen Temperaturen Gewicht auf Differenzen von 30—40°? — Die Destillationstemperatur meiner Versuche dahingegen bewegt sich zwischen 650—850°, wobei als selbstverständlich vorausgesetzt wird, daß diese Angabe so zu verstehen ist, daß auch schon unter 650° einige Phosphordämpfe übergehen.

Zur Frage der Abscheidungsprodukte aus Kesselspeisewässern (Entgegnung).

Von A. Goldberg.

(Eingeg. d. 13.3. 1904.)

In der S. 540 dieser Z. unter gleichem Titel erschienenen Abhandlung des Herrn J. M. Rothstein findet sich im letzten Abschnitt (S. 545) folgender Satz:

„Wenn die Herren Prof. Goldberg¹⁾ und Dr. Pfeiffer in solchen Wässern²⁾ CaSO4 gefunden haben, so erklärt es sich dadurch, daß sie eine unrichtige Methode angewandt haben.“

Ich glaube annehmen zu sollen — etwas anderes konnte ich trotz eifrigem Suchens nicht herausfinden —, daß mit der „unrichtigen Methode“ eine etwaige unrichtige Art der Entnahme des Untersuchungsmaterials aus dem Kessel gemeint ist. Es sind aber wirklich alle von mir zur Untersuchung herangezogenen Kesselwasserproben³⁾ aus nicht abgekühlten Kesseln, sondern während des

¹⁾ Chem.-Ztg. 28, 639ff. (1904).

²⁾ Es sind Kesselwässer gemeint.

³⁾ Leider läßt sich über den bei der Entnahme gerade vorhanden gewesenen Druck, Zuspeisungsverhältnisse usw. nichts mehr in Erfahrung bringen. Die Wässer wurden im ursprünglichen Zustande, also nicht etwa nach vorangegangener Filtration analysiert.

Betriebs entnommen worden. Dafür spricht auch (— und zwar im Einklang mit den bekannten und von Herrn J. M. Rothstein besonders hervorgehobenen Tatsachen betreffs der Abscheidungsverhältnisse des Calciumsulfats bei höheren Temperaturen und Drucken —) der Umstand, daß die Kesselwässer α und β überhaupt nur 0,1102 g bzw. 0,0465 g Kalk (CaO) pro Liter enthielten. Sie waren aus Speisewässern entstanden, welche nach Analyse und Revisionsbefund als „beim Betriebe nicht säuernd“ angesprochen werden mußten. Der etwas höhere Gehalt des dritten von mir untersuchten Kesselwassers [— 0,2415 g Kalk (CaO) pro Liter —] dürfte in erster Linie auf Rechnung gleichzeitig vorhandener Nitrate und anderer Salze, sowie des reichlicheren Gehaltes an organischer Substanz, welche die Lösungsverhältnisse ebenfalls beeinflussen wird, zu setzen sein. Der Kessel, welchem dasselbe entnommen war, zeigte übrigens bei später erfolgter Revision starke auf Säurewirkung zurückzuführende Korrosionen. Aber auch bei diesem dritten, aus einem recht wenig geeigneten Speisewasser entstandenen Kesselwasser ist der von mir gefundene Gehalt an Kalk (CaO) nicht viel größer als die kleinste Menge [— 0,201 g Kalk (CaO) pro Liter —], welche Herr J. M. Rothstein in Kesselwässern⁴⁾ gefunden hat, die nach dem Erkalten des Kessels entnommen worden waren.

Die von mir erhaltenen Resultate stehen demnach keineswegs in Widerspruch mit der auch von Herrn J. M. Rothstein vertretenen Ansicht, daß der Calciumsulfatgehalt des Kesselwassers nach dem Erkalten im Kessel größer sein müsse als bei höherer Temperatur unter Druck. Nur darf man hinsichtlich des Kalkgehaltes (bzw. Calciumsulfatgehaltes) nicht allzu extreme Anforderungen stellen, und wird man auch gelassen müssen, daß (— nach alter rein chemischer Auffassung —) auch bei höheren Temperaturen und Drucken die Gegenwart anderer Salze (— auch anderer Kalksalze —) sowie von organischer Substanz, desgl. eine eventuell sich einstellende Reduktion des Calciumsulfats (— und wenn zunächst auch nur im Kesselstein —) usw. auf den Kalkgehalt bzw. Calciumsulfatgehalt des Kesselwassers mit bestimmend wirken werden.

Ich werde an anderem Orte auch zeigen, daß sich im konzentrierten Kesselwasser unter Umständen selbst relativ reichliche Mengen anderer

Kalksalze neben geringen Mengen von Calciumsulfat einstellen können.

Von einem Calciumsulfatgehalt der von mir untersuchten Kesselwässer steht übrigens in meiner Abhandlung kein Wort. Ich habe lediglich die direkt analytisch ermittelten Werte in der alten üblichen Weise angegeben und überhaupt keine Umrechnung auf Salze ausgeführt.

Aber auch aus dem Satze meiner Abhandlung: „In beiden Fällen muß demnach schon ein beträchtlicher Teil des Calciumsulfats zur Abscheidung gelangt sein“⁵⁾, kann im Zusammenhang mit dem Ganzen und unter Berücksichtigung der für die Kesselwässer α und β gefundenen sehr geringen Mengen Kalk (CaO) unmöglich gefolgert werden, daß noch bemerkenswerte Mengen Kalk in Form von Sulfat im Kesselwasser bei seiner Entnahme gelöst gewesen sein müßten.

Für die Speisewässer α und β (— aber nicht für die aus ihnen entstandenen Kesselwässer α und β ! —) hatte ich allerdings unter Berücksichtigung des ermittelten Wertes für gebundene Kohlensäure in der üblichen Art auf Calciumsulfat, Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat umgerechnet.

Sollte vielleicht ein Mißverständnis insofern vorliegen, als beim Lesen Speisewasser und Kesselwasser verwechselt worden sind?

Die Entnahme der von mir analysierten Kesselwasserproben ist somit dem Wunsche des Herrn J. M. Rothstein gemäß und in der für die Erörterung der schwebenden dampfkesselchemischen Fragen richtigen und eigentlich selbstverständlichen Weise durchgeführt worden. Es ist mir ferner vergönnt gewesen, Herrn J. M. Rothstein Beobachtungsmaterial zu liefern, welches er geradezu als Stütze seiner Ansicht über gewisse chemische Vorgänge im Kesselwasser unter Druck betrachten könnte.

Um so mehr muß ich aber bedauern, daß ich gezwungen bin, den von Herrn J. M. Rothstein gegen mich erhobenen oben zitierten Vorwurf als völlig unbegründet und gegenstandslos zurückzuweisen.

Chemnitz,

Chem. Laboratorium der Techn. Staatslehranstalten.

Referate.

I. 4. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel. Wasserversorgung.

H. W. Wiley. Der Einfluß von Borsäure und Borax auf die Verdauung und Gesundheit. (Bulletin Nr. 84. Bureau of Chemistry, Washington, S. C. 1904.)

Das Bulletin berichtet über die Resultate, welche der Verf. bei seinen bekannten, mit 12 jungen

⁴⁾ Angaben über die Beschaffenheit und Zusammensetzung der Speisewässer, aus welchen diese Kesselwässer entstanden sind, fehlen.

Leuten vorgenommenen praktischen Nähruntersuchungen erzielt hat; er faßt sie folgendermaßen zusammen: Wenn Borsäure oder ihr Äquivalent in Boraxform mit der Nahrung in geringen Quantitäten von nicht mehr als $1/2$ g in 24 Stunden genossen wird, so werden keine erkennbaren Wirkungen unmittelbar verursacht. Bei lange fortgesetztem Genuß kleiner Dosen oder bei kürzerem Genuß großer Dosen stellt sich in vielen Fällen Appetitabnahme und ein Gefühl von Übersättigung und Unbehagen im Magen ein, welches sich in ein-

⁵⁾ Chem.-Ztg. 28, 642.