

desselben durch eine gute Ventilation gesorgt werden. So soll die Wage unter einem Abzug stehen; vor allem soll aber durch kräftige Exhaustoren der Trockenboden ventiliert werden.

4. Die Ursollösung soll nicht zu konzentriert, sondern möglichst verdünnt angewandt, und zur Erzielung dunkler Nuancen soll lieber wiederholt gefärbt werden.

5. Die gefärbten Felle sind von der überschüssigen Base, die event. noch in den Haaren sitzt, sorgfältig zu befreien. Dazu genügt nicht das übliche „Läutern“ mit mehr oder weniger trockenen Sägespänen. Die Felle sind vielmehr längere Zeit in Wasser zu spülen, etwa in sich drehenden Trommeln, die ständig mit Wasser überrieselt werden. Es ist im Interesse der Konsumenten unbedingt erforderlich, jede Spur unveränderten p-Phenylendiamins aus dem Pelzwerk zu entfernen.

Dies sind die Vorschläge, welche ich für die Ausübung der Ursolfärberei zu machen habe, und ich habe die Überzeugung, daß ihre sorgfältige Beachtung auch eine gefahrlose Hantierung gewährleisten wird.

Kürzlich bot sich mir Gelegenheit, in Leipzig und seiner Umgebung verschiedene bedeutende Rauchwarenfärbereien zu besichtigen. Die Direktoren dieser Fabriken haben mir mit großem Entgegenkommen, für welches ich auch an dieser Stelle meinen Dank abstatten möchte, ihre Einrichtungen gezeigt, ganz im Gegensatz zu dem Rufe ängstlicher Geheimhaltung, in welchem die Pelzfärbereien zu stehen pflegen. Besonders erwähnen will ich, daß die Einrichtungen der Rauchwarenzurichterei und Färberei „Aktiengesellschaft vorm. Louis Walters Nachfolger zu Markranstädt in hygienischer Beziehung kaum etwas zu wünschen übrig ließen. Gesundheitsschädigungen der Arbeiter irgendwie ernstlicherer Art sind hier nach Versicherung des Herrn Direktors E. Schlotthauer nicht vorgekommen, obwohl die Fabrik seit 8 Jahren mit dem Ursolverfahren arbeitet.

Die Industrie der Phosphorsäureextraktion ¹⁾).

Von Dr. THEODOR MEYER.

(Eingeg. d. 26./6. 1905.)

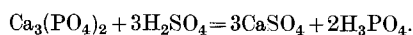
Wenn in unserer Zeit kraftvoller Entfaltung der chemischen Industrie ein Zweig derselben rückwärts statt vorwärts geht, so müssen gewiß ganz besondere Umstände dabei im Spiele sein, die zu untersuchen von allgemeinerem Interesse sein wird. Die Fabrikation der technischen Phosphorsäure und ihrer Produkte stellt ein Beispiel solchen Rückganges dar. Es könnte manchem überflüssig erscheinen, sich mit einem Industriezweig noch näher zu beschäftigen, dessen praktische Bedeutung beinahe verloren gegangen ist; ich halte eine derartige Auffassung aber nicht für die richtige, denn ganz

abgesehen davon, daß durch nicht vorher zu sehende Umstände und Ereignisse die Phosphorsäureextraktion eines Tages wieder in die Reihe der industriell wichtigen Prozesse eintreten kann, bietet jeder Zweig der Industrie Anregung und Belehrung für die übrigen, und speziell die Phosphorsäureindustrie birgt interessante Probleme genug, welche zum Teil noch heute der Lösung harren.

Der Markt für Rohmaterial und Erzeugnisse ist in erster Linie bestimmend für den Entwicklungsgang eines Gewerbes; zurzeit, als hochhaltige reinere Phosphate rar waren, niedrigprozentige unreine, für direkten Aufschluß zu Superphosphat ungeeignete dagegen in reichlicher Menge zur Verfügung standen, waren die Existenzbedingungen für die Phosphorsäureextraktion und die damit verknüpften Fabrikationen gegeben. Es waren speziell die ausgedehnten Phosphoritlager an der Lahn, die die Veranlassung zur Ausarbeitung eines Fabrikationsverfahrens boten, welches ermöglichte, die unter Hinterlassung der Verunreinigungen extrahierte Phosphorsäure in das als höchsthaltiger Phosphorsäuredünger geschätzte Doppelsuperphosphat überzuführen.

Die Entdeckung der Lahnphosphoritlager erfolgte etwa zur selben Zeit, wie die der Staßfurter Kalisalzschätze, und zwar kurz nach Liebig's Verkündung der Mineraldüngungslehre, welche durch die beiden Funde eine gesicherte technische Grundlage zu erhalten schien. Der Lahnphosphorit, welcher bekanntlich stark mit Eisen und Tonerde verunreinigt ist, zeigte sich aber zur großen Enttäuschung der Interessenten gänzlich ungeeignet für die Verarbeitung auf Superphosphat; er lieferte beim Aufschluß mittels Schwefelsäure ein Produkt, dessen von vornherein niedriger Gehalt an löslicher Phosphorsäure beim Lagern in außerordentlichem Maße zurückging, und dessen Herstellung daher aufgegeben werden mußte. Die Lahnphosphoritgruben befanden sich zum weitaus größten Teil im Besitz der beiden Firmen Müller, Packard & Co. in Wetzlar und H. & E. Albert in Amöneburg bei Biebrich; die Lösung des Problems der Verarbeitung des Lahnphosphorits war also naturgemäß Aufgabe dieser beiden Hauptinteressenten.

Die Grundidee des Extraktionsverfahrens lag nahe genug; sie ist der bekannten Graham'schen Analysenmethode entnommen, welche darin besteht, das fein gepulverte Phosphat mit 5%iger Schwefelsäure zu digerieren und die unter Hinterlassung des Eisenoxyds in Lösung gegangene Phosphorsäure mit Uranlösung zu titrieren. Der Vorgang heißt also in der Hauptsache:



Merkwürdigerweise fand sich in älteren Lehrbüchern allgemein die Angabe, daß beim Behandeln von Tricalciumphosphat mit verdünnter Schwefelsäure Monocalciumphosphat gewonnen werde. Dies ist durchaus irrtümlich; es gehen nur ganz geringe Mengen Kalk mit in Lösung, wie wir sehen werden, und selbst bei unzureichender, etwa auf Umsetzung zu Monocalciumphosphat berechneter Schwefelsäuremenge wird im wesentlichen freie Phosphorsäure gewonnen, natürlich in dem Falle in ungenügender Ausbeute, indem ein Rest $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ unersetzt bleibt.

¹⁾ Vortrag, gehalten am 28./11. 1904 und 24./6. 1905 im Frankfurter Bezirksverein deutscher Chemiker.

Schon Ende der sechziger Jahre vorigen Jahrhunderts hatte die Firma H. & E. Albert in Biebrich-Amöneburg versuchsweise im Großen eine Extraktionsanlage in Betrieb gesetzt, vermochte die Fabrikation aber nicht rentabel zu gestalten, hauptsächlich, weil es ihr an geeigneten Apparaten fehlte, um die Phosphorsäure vom unlöslichen Rückstand zu trennen. Erst durch Einführung der bekannten damals aber fast nur erst in der Zuckerfabrikation gebräuchlichen Filterpressen seitens der Wetzlarer Firma bzw. ihres technischen Direktors Herrn L. Brunner, wurde die Phosphorsäureextraktion zu einer lebensfähigen Großfabrikation²⁾, denn die Überführung der dünnen Phosphorsäure in eine als Düngemittel verwertbare Form, das Doppelsuperphosphat, bot von Anfang an keine erheblichen Schwierigkeiten. Dieses Doppelsuperphosphat aber mit seinem Gehalt von reichlich 40% P_2O_5 wurde bald ein begehrter Artikel für die übrigen Superphosphatfabrikanten sowohl als auch für die großen Konsumenten, welche mit ihm ein bequemes Mittel in die Hand bekamen, ihre niedrigprozentigen Düngemittel auf beliebigen hohen Gehalt von P_2O_5 einzustellen.

Sehen wir uns nun einmal die Phosphorsäureextraktion etwas näher an.

Das zu verarbeitende Phosphat wird so gattiert, daß es einen Gehalt von ungefähr 50% $Ca_3(PO_4)_2$ = 23% P_2O_5 besitzt. Ist es feucht, so wird es zunächst auf gußeisernen Darren getrocknet. Größere Stücke, an der Lahn „Krotzen“ genannt, müssen im Steinbrecher vorgebrochen werden; die Vermahlung des vereinigten Mahlguts zu möglichst feinem Mehl erfolgt dann auf Mahlgängen, Kugel-, Griffin- oder einer der anderen bekannten modernen Hartmühlen.

Das Phosphatmehl gelangt nun in die Zersetzungsbottiche, welche aus unverbleitem Holz bestehen und mit hölzernem, durch eiserne Welle angetriebenem Rührwerk ausgerüstet sind. Ein Becherwerk befördert das für einen Ansatz bestimmte Quantum, 1—2000 kg, hinein, während gleichzeitig die zur Zersetzung erforderliche abgemessene Schwefelsäuremenge und so viel Wasser (P_2O_5 -haltiges Waschwasser, s. u.) einläuft, daß eine Verdünnung auf etwa 16° Bé. resultiert. Das Einbringen der Materialien dauert etwa 20 Minuten, und während dieser Zeit hat sich die Umsetzung bereits vollzogen; die Phosphorsäure befindet sich im freien Zustande, und an ihrer Stelle hat sich die Schwefelsäure mit dem Kalk verbunden zu Gips. Diesen nebst den unlöslichen Bestandteilen des Phosphats von der Flüssigkeit zu trennen, ist jetzt die Aufgabe. Die schlammige Flüssigkeit aus den verschiedenen „Ansatzbottichen“ gelangt zunächst in einen tiefer stehenden zentralen Rührbehälter, der den Zweck hat, die festen Teilchen suspendiert zu halten bis zum Eintritt in die Pumpe, welche die Masse in die Filterpressen drückt. Man bedient sich zu diesem Zweck der bekannten Membranpumpen, bei denen die saure Masse nur mit Blei- oder Gummiteilen in Berührung treten kann.

²⁾ Über den damaligen Stand derselben berichtete Dr. L. Brunner auf der Naturforscherversammlung in Salzburg. — Wagners Jahresber. 1882, 387.

Als Filterpressen dienen solche größten Stils, sogenannte Riesensfilterpressen, von ca. 50 Filterrahmen a $120 \times 120 \times 5$ cm i. l., welche ein Quantum von etwa 14 000 kg Phosphat entsprechend 3000 kg P_2O_5 in 24 Stunden zu verarbeiten vermögen. Ihre Filterplatten sind aus Pitchpine-Holz gefertigt, die Rahmen aus dem gleichen Material oder aus Eichenholz. Die Ablaufkrahnen aus Zetschenholz. Ist die Presse gefüllt, so wird ihr Inhalt mit Druckwasser ausgewaschen, bis der Ablauf $1\frac{1}{4}$ ° Bé., d. h. die Stärke des gesättigten Gipswassers, zeigt. Das Waschwasser enthält dann im Durchschnitt etwa 3% P_2O_5 ; es dient, wie schon erwähnt, zum Verdünnen der Schwefelsäure auf etwa 16° Bé.

Die gewonnene, in Reservoirs gesammelte Phosphorsäure, schlechtweg „dünne Lauge“ genannt, obwohl sie nichts weniger als Laugencharakter besitzt, hat etwa 12° Bé., also ungefähr 4° weniger, als die angewandte Schwefelsäure; es ist zu bedenken, daß unvermeidlicherweise ein Teil Schwefelsäure von Kalk gebunden wird, der als $CaCO_3$, CaF_2 , $CaSiO_3$ usw. vorhanden war.

Eine dünne Phosphorsäurelauge von guter, mittlerer Beschaffenheit weist etwa folgenden Gehalt auf:

8 %	P_2O_5 ,
0,2%	SO_3 ,
0,4%	CaO ,
0,3%	$(Fe, Al)_2O_3$,

daneben geringe Mengen HF, Si, MgO, As usw.

Für die meisten Verwendungszwecke, insbesondere auch für die Verarbeitung auf Doppelsuperphosphat, muß die Phosphorsäure in konzentriertere Form übergeführt werden. Es ist anfänglich versucht worden, die Eindampfung mittels bleierner Dampfschlangen vorzunehmen, dies scheiterte aber daran, daß sich die Rohre sehr bald mit Kalksalzen umkleideten und ihre Wärmeleitfähigkeit verloren. Man ist dann zur Eindampfung mittels Oberflächenfeuerung übergegangen und bedient sich zu diesem Zweck großer Flammöfen mit Generator- oder Halbgasfeuerung, deren Heizgase über die in einer überwölbten Pfanne befindliche Flüssigkeit hinweggeführt werden. Die Pfanne besteht aus starkem Walzblei, ist jedoch vollständig mit säurefester Schamotte ausgemauert und also vor direkter Berührung mit der Flamme sowohl wie auch mit der Phosphorsäure geschützt. An der Außenwand des Ofens liegt das Blei dagegen frei zutage. Die dünne Phosphorsäure läuft am hinteren Ende der Pfanne durch einen Syphonverschluß kontinuierlich ein, bis nach etwa 2—3 Tagen eine durchgängige Konzentration von etwa 50° Bé. erreicht ist. Nun wird fertig gedampft und alsdann die Phosphorsäure von 56—58° Bé. — sogenannte „konzentrierte“ oder „starke Lauge“ — durch eine am vorderen Ende der Pfanne seitlich vorgesehene Ablaufrinne unter fortwährendem Rühren des Pfanneninhalts (damit kein Schlamm in der Pfanne zurückbleibt), abgelassen in ausgebleite Holz- oder Eisenbehälter. Die ungeklärt ziemlich schlammig und von Rußteilchen aus den Heizgasen dunkel aussehende Phosphorsäure hat nun einen Gehalt von etwa 54% P_2O_5 neben $1\frac{1}{2}$ % $(Fe, Al)_2O_3$, wechselnden Mengen Gips und Calciumphosphat, Fluorcalcium, Kieselfluorwasserstoff, Arsen usw.

Auf den chemischen Werken vorm. H. & E. Albert in Biebrich, wo in den neunziger Jahren etwa 60 t Phosphat in 24 Stunden extrahiert wurden, waren 5 große Abdampfföfen von der beschriebenen Art mit Halbgasfeuerung in ständigem Betriebe, sie verdampften vierundzwanzigstündig das enorme Wasserquantum von rund 200 000 kg. Die größte dieser Abdampfpfannen war im Lichten $16\frac{1}{2}$ m lang und $5\frac{1}{2}$ m breit, jedoch durch eine Zunge der Länge nach in 2 Hälften geteilt. Sie vermochte 36 cbm Flüssigkeit zu fassen und lieferte in einer Operation 55 800 kg 54%ige Phosphorsäure unter Verdampfung von 270 000 kg Wasser, und zwar mit einem Kohlenaufwande von 34 900 kg. 100 kg Kohlen verdampften also 770 kg Wasser und lieferten 160 kg konz. Phosphorsäure. Pro Stunde betrug die Wasserverdampfung 1626 kg, pro Stunde und Kubikmeterinhalt 45,2 kg.

Die in Wetzlar benutzten Öfen waren von geringerer Größe und mit Generatorfeuerung versehen, welche eine weniger gleichmäßige Erhitzung gab; wenn die Säure annähernd fertig gedampft war, so konnte es bei ungenügender Überwachung passieren, daß vorn an den dem Feuer am stärksten ausgesetzten Stellen der Pfanne Phosphorsäure zur Trockne verdampfte, und es bildeten sich in diesem Falle unter Mitwirkung des Schamottematerials grüngraue, glasartige Schmelzbrocken, zum Teil klar durchsichtig.

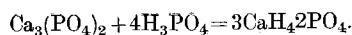
Diese Glasmasse setzte der Analyse ungeahnte Schwierigkeiten entgegen, da sie sich mit den gewöhnlichen Mitteln nicht aufschließen läßt. Herrn Prof. K r a u t in Hannover gelang es dann, den Aufschluß durch Erhitzen mit Borax zu bewerkstelligen, und die Analyse ergab nun einen Gehalt von über 70% P_2O_5 neben Tonerde, Eisen, Kalk, Alkali und Flußsäure; Kieselsäure, von welcher man von vornherein wegen der glasartigen Beschaffenheit einen größeren Gehalt vorausgesetzt hatte, fand sich nur in Spuren, natürlich an Fluor gebunden. Wir haben es also im wesentlichen mit einem M e t a p h o s p h a t zu tun.

Beim Eindampfen der Phosphorsäure entweicht mit dem Wasserdampf ein großer Teil der gelösten HF und H_2SiF_6 . Es war nicht schwierig, durch Einwirkung der Fuchsgase auf trockne, pulverförmige Soda NaF bzw. Na_2SiF_6 zu gewinnen. Ich habe versucht, dieses Produkt, mit einem entsprechenden Zusatz von Kaolin vermischt, in die Milchglasindustrie einzuführen als Ersatz für Kryolith, dessen Preis infolge Vereinigung seiner Lager in eine Hand in den achtziger Jahren enorm erhöht worden war. Die von seiten einiger Milchglasfabrikanten vorgenommenen Versuche lieferten ein tadelloses Produkt, aber die von den Kryolithhändlern und anderen Interessenten in den Weg gelegten Schwierigkeiten ließen es nicht zu einer fabrikmäßigen Herstellung des Fluornatriums kommen.

Übrigens enthielt dies hinter den Wetzlarer Eindampfpfannen gewonnene rohe Fluornatrium stets auch etwas P_2O_5 ; ich habe berechnet, daß mehrere Prozente der verarbeiteten Phosphorsäure durch den Pfannenschornstein verloren gingen. Natürlich hätte das bei einer mustergültigen Anlage nicht vorkommen dürfen; man sieht aber

darán, was es mit der in älteren Lehrbüchern gerühmten Nichtflüchtigkeit der Phosphorsäure für eine Bewandnis hat.

Die weitaus größte Verwendung fand die Phosphorsäure als Rohmaterial für die Fabrikation des schon erwähnten D o p p e l s u p e r p h o s p h a t s, welche daher hier im Anschluß mit besprochen werden mag. Sie unterscheidet sich von der Fabrikation des gewöhnlichen Superphosphats prinzipiell nur dadurch, daß die Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzt wird; der Aufschluß vollzieht sich gemäß der Gleichung:



Allerdings stellt sich der Vorgang in der Praxis nicht ganz so einfach, weil man mit allerlei Verunreinigungen zu tun hat, und der Charakter der Phosphorsäure sowohl als auch des Phosphats spielt eine ausschlaggebende Rolle. Am besten eignen sich zum Aufschließen mittels Phosphorsäure die sandigen, vielfach stark carbonathaltigen Phosphate von der Somme und Malogne an der belgisch-französischen Grenze. 100 T. von diesem Phosphat werden mit etwa 400 T. 54%iger Phosphorsäure vermischt; die Ausführung dieser Operation erfolgt in gleicher Weise wie beim Aufschließen von Phosphat mit Schwefelsäure, also am zweckmäßigsten in der L o r e n z sehen Mischmaschine. Für Heben und Befördern der konz. Phosphorsäure bedient man sich je nach Umständen der Membranpumpen, Zentrifugalpumpen oder Injektoren. Die ersteren arbeiten am sichersten und auf beliebige Förderhöhe; die Zentrifugalpumpen, welche für d ü n n e Phosphorsäure vorzüglich geeignet sind, versagen leicht bei konzentrierter, wenn sie schlammig ist, oder die Förderhöhe zu groß; am bequemsten sind die Injektoren, doch bewirken sie begreiflicherweise eine Verdünnung von 1—2° Bé.

Der wesentliche Unterschied zwischen Doppelsuperphosphat und gewöhnlichem Superphosphat besteht, wie leicht ersichtlich, darin, daß letzteres eine Mischung von Monocalciumphosphat mit Gips darstellt, während Doppelsuperphosphat nur wenige Prozente Gips als Verunreinigung enthält und in der Hauptsache als ein Monocalciumphosphat anzusehen ist, welches einen gewissen Überschuß von freier Phosphorsäure gelöst enthält. Das Doppelsuperphosphat trocknet daher nicht so leicht wie das gewöhnliche, und es muß in jedem Falle einer sorgfältigen, künstlichen Trocknung unterzogen werden.

Das vorstehend in kurzen Zügen beschriebene Fabrikationsverfahren erscheint ziemlich einfach, es bedarf jedoch in hohem Maße der verständnisvollen Leitung und Kontrolle des Chemikers, und zwar um so mehr, als es sich um Verarbeitung unreiner Materialien handelt, wie etwa des Lahnphosphorits oder der Lütticher Phosphate. Welch lohnendes Arbeitsfeld dem Chemiker da geboten wurde, zeigt folgendes Beispiel:

Die Wetzlarer Fabrik, deren Tagesproduktion an Doppelsuperphosphat etwa 12 t betrug, fabrizierte im Jahre 1883 eine Ware von etwa 34% wasserlöslicher neben 13% wasserunlöslicher P_2O_5 ; 2 Jahre danach war der Gehalt auf 43—45% wasserlösliche P_2O_5 bei nur 3—6% wasserunlöslicher

gestiegen. Von 100 kg P_2O_5 in der Verkaufsware waren also

1883 72,3% wasserlöslich,
1885 90,8% wasserlöslich;

da das Kilogramm wasserlösliche P_2O_5 damals einen Verkaufswert von 50 Pf hatte, die wasserunlösliche aber in den meisten Fällen gar nicht bezahlt wurde, so berechnet sich für 1885 ein täglicher Mehrgewinn von über 500 M, ungerechnet die mit der veränderten Arbeitsweise erzielten Vorteile.

Der Kardinalpunkt bei der Phosphatextraktion besteht darin, von den sogenannten Sesquioxiden ($Fe, Al)_2O_3$, so wenig wie möglich in Lösung zu bringen, weil bekanntlich durch den Gehalt des Superphosphats an jenen das sogenannte „Zurückgehen“ der Phosphorsäure in den wasserlöslichen Zustand bewirkt wird. Natürlich soll daneben auch die Phosphorsäure möglichst vollständig ausgelaugt, der Schwefelsäureverbrauch beschränkt, die Verunreinigung der „dünnen Lauge“ mit Kalk, Flußsäure usw. auf das geringste Maß herabgedrückt werden.

Bis zum Jahre 1884 glaubte man, daß die Phosphorsäure um so vollständiger extrahiert werde, je länger die Einwirkung im Rührbottich dauere, und daß eine Erwärmung auf 60–80° notwendig oder vorteilhaft sei. Man mischte daher die Schwefelsäure mit dem Wasser direkt im Ansatzbottich, wodurch die Reaktionstemperatur eine Höhe von etwa 70° erreichte, und ließ den Ansatz 2–3 Stunden lang rühren. Beides war so verkehrt wie nur möglich. Planmäßig angestellte Betriebsuntersuchungen führten zu folgendem Ergebnis:

1. Der Gehalt an Sesquioxiden in der „dünnen Lauge“ wächst im Verhältnis zur Rührdauer und zur Höhe der Temperatur; ähnlich verhalten sich auch die übrigen Verunreinigungen, wie HF , H_2SiF_6 , CaO .

2. Der Gehalt an Phosphorsäure im unlöslichen Rückstande ist am geringsten bei etwa 20 Minuten Rührdauer, von da ab wächst er mit zunehmender Rührdauer, aber in abnehmendem Verhältnis, und zwar um so mehr, je eisenreicher das Phosphat ist. Es scheint ein „Zurückgehen“ der gelösten freien P_2O_5 unter dem Einfluß des Eisenoxids einzutreten, ähnlich wie im Superphosphat.

3. Der Verbrauch an Schwefelsäure wächst mit zunehmender Rührdauer und mit steigender Temperatur; im umgekehrten Verhältnis sinkt natürlich der Gehalt an Schwefelsäure in der „dünnen Lauge“.

Diese Untersuchungen wurden bei Verarbeitung von Lahnphosphorit ausgeführt, späterhin aber im allgemeinen, besonders hinsichtlich 1. und 3., auch bei Lütticher Phosphaten bestätigt gefunden.

Selbstverständlich wurden diese Versuchsergebnisse so rasch als möglich für die Praxis nutzbar gemacht: sehr einfach war das Abkürzen der Rührdauer; um die Temperatur niedriger zu halten, wurde die Verdünnung der Schwefelsäure mit dem Waschwasser vorweg ausgeführt und die dünne, heiße Schwefelsäure durch mit Wasser gekühlte Röhrenkühler geschickt; endlich wurden die An-

sätze auf die Hälfte der bisherigen Rohmaterialienmenge reduziert. Der auf diese Weise erzielte Vorteil war ein enormer: Verringerung der Handarbeit, Ausfall der Nacharbeit nach Aufstellung neuer Filterpressen, Ersparnis an Schwefelsäure, vollständigere Extraktion der Phosphorsäure, längere Haltbarkeit der Filtertücher, vor allem aber — wie schon oben erwähnt — Erzielung einer Ware von bedeutend höherem Gehalt an wasserlöslicher P_2O_5 und besserer mechanischer Beschaffenheit. Dieselbe hatte jetzt etwa folgende Zusammensetzung:

60 %	CaH_2PO_4	
9½ %	H_3PO_4	
4½ %	$CaHPO_4$	
2 %	$Ca_3(PO_4)_2$	48,1% Gesamt- P_2O_5
4 %	$(Fe, Al)PO_4$	43,3% wasserl. „
5 %	Gips	
2 %	MgO, Si, F usw.	
4 %	Sand usw.	
9 %	Feuchtigkeit	
100 %		

Aber noch waren nicht alle Probleme der Fabrikation gelöst. Ein wichtiger Punkt ist begreiflicherweise die richtige Bemessung der für die Zersetzung nötigen Schwefelsäure. Sie kann nur festgesetzt werden auf Grund des SO_3 -Gehalts in der dünnen Lauge vom vorherigen Ansatz; um aber diesen zu bestimmen, hat man keine Zeit für eine Gewichtsanalyse; selbst die Ermittlung aus der Differenz zwischen acidimetrischer und Urantitrierung ist noch zu zeitraubend, außerdem auch nicht genau genug. Eine völlig befriedigende und binnen einer Minute auszuführende Probe ist die, ein paar cem dünne Lauge auf ein solches bestimmtes Maß mit verd. HCl zu verdünnen, daß sie nach Zusatz von 5 cem Chlorbaryumlösung im Probierrohr gerade so weit getrübt wird, um dadurch eine Druckschrift von bestimmter Größe noch eben lesen zu können. Das Verdünnungsmaß selbst ist variabel mit der Arbeitsweise (Temperatur, Rührdauer) und mit den verschiedenen Phosphatsorten.

Diese ebenso einfache als brauchbare Methode rührt von dem inzwischen verstorbenen ehemaligen Chemiker in Wetzlar, C. Geißler aus Kopenhagen, her.

Fehlt es dem Ansatz an Schwefelsäure, so resultiert ein größerer Gehalt an Kalk in der Lauge; dieselbe erstarrt dann nach dem Eindampfen oft geradezu zu einem Brei und läßt sich so nicht verarbeiten. Ein nachträgliches Einrühren von konz. Schwefelsäure beseitigt freilich diesen Übelstand, wird aber schon wegen der dabei reichlich entwickelten Flußsäuredämpfe besser vermieden. Eine andere Wirkung des Mangels an Schwefelsäure ist, wie zu erwarten, unvollkommenere Extraktion der Phosphorsäure. Noch unangenehmere Folgen hat das Gegenteil — ein Überschuß an Schwefelsäure. Wird nämlich die Phosphorsäurelauge mit einem Überschuß an H_2SO_4 eingedampft, so ist sie dem aufzuschließenden Phosphat gegenüber inaktiv, etwa ähnlich, wie dies auch bei Schwefelsäure von zu großer Konzentration der Fall ist. Das Phosphat wird also von der Säure nicht angegriffen, und der Fabrikant ist in der größten Verlegenheit, was er

mit diesem dünnen Gemisch von Phosphat und Phosphorsäure anfangen soll. Wir haben in Wetzlar zur Zeit, als noch kein besseres Hilfsmittel bekannt war, die Phosphorsäure von Torfmoß aufsaugen lassen, etwa im Verhältnis 3 : 1; das Produkt von ca. 33% P_2O_5 wurde, soweit es nicht direkt verkäuflich war, späterhin unter das fertige Doppelsuperphosphat gemischt, dessen Gehalt an wasserlöslicher P_2O_5 dadurch begreiflicherweise günstig beeinflusst wurde — weniger günstig jedoch seine physikalische Beschaffenheit. Später fand sich dann auch ein ziemlich einfaches Mittel, um dieser inaktiven Phosphorsäure ihre chemische Aktivität wiederzugeben, nämlich eine Behandlung mit feinem Mehl von gebranntem Kalk. Immerhin verarbeitet sich die so behandelte Phosphorsäure nicht so gut, wie solche von normaler Beschaffenheit.

Das Innehalten der richtigen Schwefelsäuremenge erfordert einige Erfahrung und Übung; es ist bei kurzer Rührdauer schwieriger als bei längerer.

Ein Bild von der Verarbeitung des Phosphorit nach dem Extraktionsverfahren gibt folgende Tabelle, welche auf Grund praktischer Betriebsuntersuchungen mit Lahnphosphorit von geringwertiger Beschaffenheit zusammengestellt ist:

Bestandteile	Verarbeitet		Gewonnen			
	Phosphorit kg	Schwefelsäure kg	in dünner Lauge		in Gipschlamm	
			kg	% vom Ganzen	kg	% vom Ganzen
SO_3	—	82 080	1 067	1,3	81 013	98,7
P_2O_5	48 011	—	40 665	84,7	7 346	15,3
CaO	68 885	—	2 135	3,1	66 750	96,9
$(Fe, Al)_2O_3$	37 330	—	970	2,6	36 360	97,4
Gangart, CO_2 , HF, MgO, Alkali usw.	71 494	—	Etwas Si, HF MgO, Alkali	—	ca. 66 000 Gangart.	—
Summe, ohne Wasser	225,720	—	ca. 45 000	—	ca. 257 500	—

Die Ausbeute an Phosphorsäure stellt sich nach dieser, eine Betriebsperiode von 4—5 Tagen umfassenden Untersuchung ausnahmsweise ungünstig; sie ist natürlich abhängig vom Charakter der Phosphate, beträgt aber unter normalen Verhältnissen etwa 90% von der theoretisch möglichen.

Die Summe der gewonnenen Produkte differiert mit der Summe der verarbeiteten Materialien um den Betrag der gasförmig entwichenen Bestandteile — CO_2 und HF. Selbstverständlich involvieren diese gasförmig verloren gehenden Säuren einen Verlust — richtiger einen unökonomischen Aufwand — an Schwefelsäure. Wie bedeutend derselbe ist, zeigt eine einfache, stöchiometrische Rechnung: Die in Lösung gegangenen 34 232 kg P_2O_5 würden, wenn das Rohmaterial reines Tricalciumphosphat gewesen wäre, einen Aufwand von nur 57 855 kg SO_3 erfordern haben. Fast 30% der verarbeiteten Schwefelsäure mußten also für die Neutralisation der verunreinigenden Nebenbestandteile aufgewendet werden. Irgendwelchen Nutzen — wie etwa in den Aufschlußphosphaten

durch die auflockernde Wirkung — bietet die Kohlensäure im Extraktionsphosphat durchaus nicht, im Gegenteil vermehrt der von ihr gebundene Kalk die Menge des Gipschlammes, der ein so lästiges Abfallprodukt der Phosphorsäurefabrikation darstellt. Also nur Phosphate von geringem Kohlensäuregehalt, oder, was ziemlich gleichbedeutend ist, von möglichst niedrigem Kalkgehalt eignen sich zur Extraktion. Die säureabsorbierende Wirkung desjenigen Kalkgehalts aber, welcher sich an Flußsäure und Kieselsäure gebunden vorfindet, läßt sich z. T. aufheben durch Abkürzung der Rührdauer und Erniedrigung der Temperatur beim Extrahieren; denn kieselaurer Kalk und Fluorcalcium werden nur allmählich und im Verhältnis zur Temperatur zunehmend zersetzt, wie wir bereits gesehen haben.

Was Eisentonerde betrifft, so kommt es vor allem darauf an, in welcher Form diese Verunreinigungen vorliegen. Die Hydroxyde und phosphorsäuren Salze von Eisen und Tonerde werden verhältnismäßig leicht gelöst, in minderem Maße die Oxyde und am wenigsten die Silikate. Der beträchtliche Gehalt an Eisen, welchen die Phosphorite der Lahngegend besitzen, besteht meist aus

Fe_2O_3 , und darin eben liegt ihre vorzügliche Verwendbarkeit für das Extraktionsverfahren, trotz der Höhe des Gehalts, welcher etwa 10—17% $(Fe, Al)_2O_3$ beträgt. Es ist hiernach erklärlich, daß sich eisenreichere Phosphorite, wie z. B. die dunkelbraunen aus dem Dührner Revier, besser verarbeiten als eisenärmere von hellerer Farbe, wie von Weilburg und Kubach.

Leider ist es längst zu Ende gegangen mit dieser einstmal blühenden Industrie an der schönen Lahn! Noch sind die Lager, welche sich in sogenannten Nestern dort finden, nicht abgebaut, aber dem stetig wachsenden Import billiger ausländischer Phosphate gegenüber vermochte die Phosphoritförderung an der Lahn nicht mehr zu konkurrieren. In der Hauptsache waren es die niedrigprozentigen Phosphate der Lütticher Gegend, welche ihrem ganzen Charakter nach gut für die Extraktion, aber auch nur hierfür qualifiziert und daher billig zu kaufen sind. Sie bilden bis heute das Rohmaterial der einzigen Fabrik, welche die Phosphorsäurefabrikation noch in großem Stile

betreibt, der Société anonyme des Engrais concentrés in Engis bei Lüttich, eines Ablegers der Chemischen Werke von H. & E. Albert in Biebrich.

Wie wir gesehen haben, bildet der in der Filterpresse verbleibende Rückstand von Gips-schlamm ein lästiges Abfallprodukt. Breiförmig, wie er im feuchten Zustande mit 40—50% Wasser ist, wird er in der Regel hinausgefahren und zu hohen Halden gelagert. In warmen Sommertagen trocknet er dort so weit an der Oberfläche, daß er nach dem Aufpflügen desintegriert und als streubar trocknes Pulver auf den Markt gebracht werden kann; auch mit künstlichem Trocknen auf einfachen Darren hilft man in der feuchteren Jahreszeit vielfach nach, soweit sich Absatz für diese Ware bietet. Dieselbe kommt dann als „D u n g - g i p s“ oder „G i p s p h o s p h a t“ auf den Markt mit einem Gehalt von etwa 60% Gips und 3—4% P_2O_5 , wovon ca. 1% zitratlöslich und $\frac{1}{4}\%$ wasserlöslich ist. Man hat sich bemüht, diesem Gipsphosphat speziell als Düngerkonservierungsmittel, also zum Überstreuen in die Ställe und Düngerstätten, Eingang zu schaffen, und zweifellos ist diese Verwendung rationell, da der präzipitierte Gips sich leicht mit dem kohlensauren Ammonium des Düngers umsetzt und es zu Ammoniumsulfat fixiert, während der kleine Phosphorsäuregehalt eine erwünschte Aufbesserung des Stalldüngers bietet. Naturgemäß aber kann das Material keine weite Fracht, vertragen und sein Verkaufspreis wird nahezu aufgezehrt von den Kosten für Trocknen, Schleudern und Verladen. So läßt sich wohl denken, daß der ganze Verkauf von Gipsphosphat für eine große Fabrik, welche, wie etwa H. & E. Albert früher beinahe 100 t täglich auf die Halde legt, recht wenig Bedeutung hat, daß dagegen die Unkosten für Abfuhr und Lagerung des Gips-schlammes bei der Selbstkostenberechnung nicht unbedeutend mitspielen. So mußten z. B. Müller, Packard & Co. in Wetzlar eigens für diesen Zweck für 30 000 M Terrain erwerben und eine Drahtseilbahn für 16 000 M dorthin anlegen.

Wie erwähnt, muß das Doppelsuperphosphat einer künstlichen Trocknung unterzogen werden. Das Prinzip ist dabei allemal: Durchströmenlassen großer Mengen Luft von gleichmäßiger Temperatur, deren Höhe nach dem Charakter des Trockenguts zu bemessen ist, wenn möglich im Gegenstrom. Die anfänglich benutzten Trockenöfen entsprachen diesen Regeln keineswegs, sondern waren ziemlich primitiv. Das Trockengut fiel infolgedessen meist ungleichmäßig aus: zum Teil war es knapp trocken geworden, zum Teil überhitzt, und daher seine wasserlösliche Phosphorsäure partiell zurückgegangen. Um den Trockenprozeß rationeller führen zu lernen, wurde durch Laboratoriumsversuche das Temperaturoptimum zu ermitteln gesucht, d. h. also der höchste Temperaturgrad, bei dem noch kein Zurückgehen eintritt. Das Resultat dieser Versuche, für welche ein Doppelsuperphosphat aus Lahnphosphorit diente, war ein höchst unerwartetes: bis zu 120° fand keine Veränderung in der Wasserlöslichkeit der Phosphorsäure statt, darüber hinaus bis 170° aber sogar eine sehr beträchtliche Zunahme, und erst bei weiter gesteigerter Temperatur trat das gefürchtete Zurückgehen ein. Man wird sich

dies nach dem ersten Eindruck sonderbare Verhalten so zu erklären haben, daß H_3PO_4 und $CaHPO_4$, die bei niedriger Temperatur sich im Doppelsuperphosphat im Gleichgewichtszustande befinden, bei erhöhter Temperatur unter Bildung von $CaH_4(PO_4)_2$ aufeinander einwirken.

Es galt nun, das ungeahnt günstige Temperaturoptimum von 170° im praktischen Trockenbetriebe zu erreichen und nutzbar zu machen. Diese Aufgabe ist sehr schwierig und meines Wissens nie völlig gelöst worden. Wenn auch die von Fellner & Ziegler in Frankfurt-Bockenheim eingeführten Kanaltrockenöfen mit Ventilatordruckluftfeuerung (Koks) einen unverkennbaren Fortschritt bedeuten, so konnte eine genaue Beherrschung der Temperatur im Trockenraum doch auch damit nicht erreicht werden. Inzwischen fand sich, daß aus Lütticher Phosphat gewonnenes Doppelsuperphosphat ein ganz anderes Verhalten in der Wärme zeigte; eine Zunahme der Wasserlöslichkeit trat bei diesem Produkt überhaupt nicht ein, ein Zurückgehen dagegen schon oberhalb 120°. Der Grund für dies verschiedenartige Verhalten ist meines Wissens nicht gefunden, man erkennt aber daran, daß ein jedes Phosphat individuell behandelt sein will. Am bequemsten verarbeiten sich natürlich an Sesquioxiden arme Phosphate, wie das rühmlichst bekannte Floridaphosphat, welches z. B. in einer schwedischen Fabrik als Rohmaterial zur Extraktion dient.

Das Zerkleinern des getrockneten Superphosphats mittels Desintegratoren erfolgt in gleicher Weise wie beim gewöhnlichen Superphosphat und bietet keine Schwierigkeiten.

Die Kosten für die Einrichtung einer Extraktionsanlage von 7500 kg Tagesproduktion an 55%iger Phosphorsäure stellen sich etwa folgendermaßen:

	M
4—5 Riesenfilterpressen	25 000
3 Membranpumpen	6 000
2 Zentrifugalpumpen	600
1 großer und 3 kleinere Rührbottiche . .	2 000
Kühl- und Verdünnungseinrichtung . .	1 000
Behälter für Kammersäure, 10 cbm . .	300
Behälter für 35—40%ige Schwefelsäure, 20 cbm	500
2 Schwefelsäuremeßkästen	100
2 Waschwasserbehälter, 15 cbm	400
Behälter für dünne Phosphorsäure, 40 cbm	1 000
Behälter für konz. Phosphorsäure, 10 cbm	300
Membranpumpe für konz. Phosphorsäure	1 600
Abdampföfen für Phosphorsäure	5 000
Bleirohrleitungen, Kendel usw.	2 200
1 25pferdige Maschine nebst Transmission	5 000
	50 000

Der Preis für das Rohmaterial stellte sich im Jahre 1892 auf $4\frac{1}{2}$ — $7\frac{1}{2}$ Pf pro kg $Ca_3(PO_4)_2$ oder 10—16 Pf pro kg P_2O_5 im gemahlten Zustande, je nach Qualität des Phosphats. Im allgemeinen galt das Lütticher Phosphat für geringwertig und billiger als der Lahnphosphorit; es lieferte bessere Ausbeuten, aber schlechtere Ware. Die Herstellungskosten für 1 kg P_2O_5 in Form von 55%iger Lauge kamen unter diesen Umständen auf etwa 30 Pf zu stehen, welche sich folgendermaßen verteilen:

	Pf
Für Rohphosphat	15,2
Für Schwefelsäure (50 Bé. = 2 M)	8,0
Für Kohlen	2,5
Für Arbeitslöhne	1,4
Für verschiedene Materialien, Filtertücher, Beleuchtung, Reparaturen usw.	0,8
Für Zinsen, Amortisation, Gen.-Unkosten	2,1
	30,0

Wie schon eingangs erwähnt, ist die Phosphorsäureindustrie bedeutend zurückgegangen; die Fabriken, welche sich in den neunziger Jahren damit befaßten, waren:

1. H. & E. Albert in Biebrich a. Rh.
2. Müller, Packard & Co. in Wetzlar a. L.
3. A.-G. Colombia in Mülheim a. Rh.
4. H. J. Merck & Co. in Vienenburg a. H.
5. Chemische Fabrik Union in Stettin.
6. Chemische Düngerbriket Kaiserslautern.
7. Edward Packard in Ipswich, England.
8. St. anonyme des Engrais concentrées in Engis bei Lüttich.
9. Chemische Fabrik Haren bei Brüssel.
10. Skanska Superphosphat och Svafvelsyre-Fabriks Act.-Bol. in Helsingborg, Schweden.
11. The American Phosphate Comp. in Baltimore, Md.
12. Endlich eine Firma in Bilbao, Spanien.

Hiervon arbeiten meines Wissens heute nur noch die unter 1., 7., 8., 9. und 10. genannten Anlagen; vier Fabriken, darunter die an der Ausarbeitung des Extraktionsverfahrens in erster Linie beteiligte Fabrik von Müller, Packard & Co. in Wetzlar (außerdem 3., 6. und 11.) haben aufgehört zu existieren, und die gleichfalls um die Durcharbeitung des Verfahrens verdiente Biebricher Fabrik, jetzt Chemische Werke vorm. H. & E. Albert, betreibt die Extraktion kaum mehr zum Zweck der Fabrikation von Doppelsuperphosphat, sondern, wie auch 9., wesentlich für die Herstellung phosphorsaurer Salze.

Mit dieser Industrie, die mehr und mehr an Bedeutung gewonnen hat, haben wir uns nunmehr noch zu beschäftigen.

Das wichtigste und älteste der hierher zu zählenden Fabrikate, die teils als Düngemittel, teils zu anderen Zwecken Verwendung finden, ist das neutrale Natriumphosphat, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ aq.}$, welches ausgezeichnet in monoklinen Säulen von 20% Na_2O , 20% P_2O_5 und 60% Wasser kristallisiert und daher leicht rein hergestellt werden kann.

Für Düngungszwecke kommen natürlich nicht die Natriumsalze, sondern, wie wir weiterhin sehen werden, nur die Kali- und Ammonsalze der Phosphorsäure in Betracht. Das Natriumsalz hingegen hat außer verschiedenen kleineren Anwendungen ein sehr beträchtliches Absatzgebiet gefunden in der Färberei, Druckerei und Appretur.

Die Fabrikation dieses Salzes besteht, kurz gesagt, darin, Phosphorsäure mit Soda zu neutralisieren zu lassen. Komplikationen entstehen nur durch die Entfernung der Verunreinigungen. Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , HF und H_2SiF_6 scheiden sich zwar vollständig ab in Gestalt eines gelblichen Schlammes, wenn man die Säure mit Soda in der Wärme zuerst schwach übersättigt und darauf

durch etwas mehr Phosphorsäure genau neutralisiert; aber Schwefelsäure und Arsen müssen schon vorher aus der Säure herausgeschafft werden.

Die Schwefelsäure ist durch Zufügen der äquivalenten Menge Ätzkalk aus der möglichst nicht über 45° Bé. starken Säure einigermaßen vollständig als Gips fällbar; denn Kalk bevorzugt in saurer Lösung die Schwefelsäure vor der Phosphorsäure. Zu der neutralisierten Salzlösung dagegen verhält es sich umgekehrt, und man kann daher in der Mutterlauge vom Natriumphosphat die Schwefelsäure, die sich trotz der vorgängigen Reinigung darin etwas wieder angehäuft hat, nicht in gleicher Weise mit Kalk ausfällen. Am zweckmäßigsten verarbeitet man diese Mutterlauge auf Futterknochenmehl, indem man sie mit Chlorcalcium fällt und abfiltriert, ohne zu waschen; ein kleiner Gehalt von anhängendem Chlornatrium macht das Produkt für das Vieh schmackhafter, und die geringen Mengen von mitgefälltem Gips tun keinen Schaden.

Auch das Arsen ist aus der Phosphorsäure nicht schwierig zu entfernen. Handelt es sich um nur geringe Mengen, so erreicht man den Zweck schon durch Hineinwerfen von Schwefelnatriumkristallen in die Reservoirs unter Umrühren; das Natrium sättigt sich zu Natriumphosphat, und der Schwefelwasserstoff schlägt die arsenige Säure als Arsentrisulfid nieder. Aber bei größerem Gehalt an Arsen empfiehlt es sich, die Zersetzung des Schwefelnatriums in einem besonderen Gefäß vorzunehmen und den entwickelten Schwefelwasserstoff mittels eines Dampfinjektors durch die Phosphorsäure hindurchzudrücken.

Diese Methode ist auch allein anwendbar, wenn es sich um die Herstellung technisch reiner Phosphorsäure [nicht frei von $(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$] handelt, welche als Handelsware eine gewisse Bedeutung hat, besonders für die Reinigung von Rohrzuckersäften.

Der durch die Soda gefällte Niederschlag besteht aus den Phosphaten des Eisens, Aluminiums und Calciums neben Fluorcalcium; er enthält im getrockneten Zustande etwa 35% P_2O_5 und ist als Präzipitatdünger verkäuflich.

Die filtrierte Natriumphosphatlauge soll warm 26–28° Bé. stark sein, um ein gutes Kristallisat zu liefern, das dann noch durch Waschen und Zentrifugieren zu reinigen ist.

Versuche zur Darstellung von Natriumphosphat neben Salzsäure aus Kochsalz, analog dem Sulfatsalzsäureprozeß, konnten nicht von Erfolg sein, weil das resultierende Natriummetaphosphat in Wasser und Säuren ganz unlöslich ist.

Vielfache Versuche sind auch gemacht worden, um chemisch reine Phosphorsäure, welche der Regel nach durch Verbrennen von Phosphor dargestellt wird, aus technischer Phosphorsäure zu gewinnen. Das Problem ist sehr wohl zu lösen, doch hat man zu dem Zweck vom phosphorsaurigen Natrium, dem reinsten Produkt der Phosphatextraktion, auszugehen. Durch Entwässern, Zersetzen mit der genau äquivalenten Menge starker Salzsäure und Extrahieren mit Alkohol oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel für wasserfreie H_3PO_4 läßt sich die letztere

isolieren. Der Preis von 1 kg P_2O_5 in Form von Natriumphosphat ist rund 1 M.

Leicht läßt sich durch stärkeres Erhitzen von Na_2HPO_4 auch das Pyrophosphat, $Na_4P_2O_7$, herstellen.

Die reinen Phosphate des Kaliums und Ammoniums haben nicht die technische Wichtigkeit des Natriumsalzes, sie sind auch viel schwieriger zu gewinnen, besonders die Kaliumphosphate wegen ihres geringen Kristallisiervermögens. In dieser Hinsicht verhält sich das Monoammoniumphosphat, AmH_2PO_4 , das beständigste unter den Ammoniumphosphaten, günstiger, es kristallisiert ohne Kristallwasser in schönen, harten, zugespitzten, tetragonalen Prismen. Die zweifach sauren Phosphate bereiten indes allgemein große Schwierigkeit beim Filtrieren der mit Soda auf Methylorange neutralisierten Flüssigkeit. Da nun Monoammoniumphosphat als reines Präparat von viel beschränkterer Anwendung ist als das unreine Ammoniumphosphatdüngesalz, so bietet die Fabrikation des letzteren Gelegenheit, soviel als nötig reines Salz als Nebenprodukt zu gewinnen.

Rohes Ammoniumphosphat wird nämlich am ein fachsten in gleicher Weise wie Ammoniumsulfat als Produkt der Gaswasserverarbeitung gewonnen; in Biebrich bediente man sich dafür des bekannten Feldmannschen Apparats. Das Salz wird in diesem Falle vom ausgeschiedenen Präzipitatschlamm, der ja als Dünger mit zur Geltung kommt, nicht getrennt; es bilden sich aber an der Oberfläche viele effloreszierte reinere Kristallmassen von AmH_2PO_4 , die leicht gesammelt und durch Umkristallisieren völlig gereinigt werden können.

Um in ähnlicher Weise durch einfache Neutralisation ein rohes Kaliphosphatdüngesalz herzustellen, müßte man Pottasche als Rohmaterial verwenden, die sich aber natürlich für solche Zwecke zu teuer stellt. Beschränkte Mengen von Kaliphosphat sind in Biebrich bis zum Jahre 1892 durch Sättigen von Pottasche mit Phosphorsäure trotzdem — und obgleich diese Ware nicht einmal von guter Qualität war (viel P_2O_5 und K_2O wasserunlöslich!) — hergestellt.

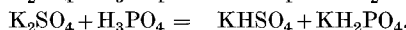
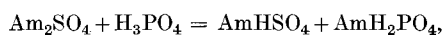
Inzwischen aber wurde eifrig nach neuen Verfahren gesucht; es war die Zeit, in der Paul Wagner in Darmstadt mit seiner Broschüre: „Die Anwendung künstlicher Düngemittel im Obst- und Gemüsebau“, Berlin 1892, die Idee der konzentrierten reinen Düngemittel aufstellte, die dann von Heinrich Albert, dem Chef der Biebricher Fabrik, mit Überzeugung und Energie verfolgt wurde. Diese neuen Fabrikate, deren Hauptrepräsentant „Alberts Gartendünger“ ist, sind aus phosphorsaurem Kalium und Ammonium und salpetersaurem Kali durch Mischung in wechselnden Verhältnissen bereitet.

Allerdings war schon seit 1886 eine Art von phosphorsaurem Kalium bekannt, welche aber den für diese Mischungen zu stellenden Anforderungen wegen eines bedeutenden Schwefelsäuregehaltes nicht genügte, es ist dies das sulfophosphorsaure Kalium, welches samt seinem Analogon, dem sulfophosphorsauren Ammonium etwa gleichzeitig in Vie-

nenburg von von Gruber und in Wetzlar von mir September 1886 zuerst dargestellt wurden.

Diese Sulfophosphate³⁾ sind in mehrfacher Hinsicht interessant und besitzen so wertvolle Eigenschaften, daß es kaum zu verstehen ist, warum die Düngerindustrie bzw. die Landwirtschaft keinen ausgiebigeren Gebrauch davon macht. Solange die Fabrik in Wetzlar noch arbeitete, wurde die Fabrikation dort allerdings in ziemlich großem Maßstabe betrieben, hauptsächlich für den Export nach Niederländisch-Indien; seitdem aber dürfte sie ganz wieder eingegangen sein.

Fügt man etwa gleiche Teile 55%ige Phosphorsäure und Ammoniumsulfat bzw. Kaliumsulfat zu einander und erhitzt auf etwa 80°, so findet eine Vereinigung statt, und nach dem Erkalten wird ein völlig trocknes pulverbares Salz erhalten, ein einfaches Additionsprodukt der zwei angewandten Substanzen:



Der Gehalt ist etwa 25% P_2O_5 neben 10 $\frac{1}{2}$ % N, bzw. 24% P_2O_5 neben 27% K_2O ; die Phosphorsäure befindet sich fast vollständig in wasserlöslicher Form. Der Schwefelsäuregehalt beträgt etwa 30%.

Merkwürdigerweise läßt sich eine analoge Natriumverbindung auf die beschriebene Weise nicht darstellen.

Die Fabrikation ist außerordentlich einfach: In der „dünnen Lauge“ von der Phosphateextraktion wird die äquivalente Menge Alkalisulfat, nämlich 100 Am_2SO_4 auf 55 P_2O_5 und 100 K_2SO_4 auf 48 P_2O_5 , aufgelöst und diese Lösung durch Dampfschlangen oder dgl. eingedampft, bis die Siedetemperatur beim Kalisalz auf 110°, beim Ammonsalz auf 140° gestiegen ist. Alsdann wird die heiße Masse in Kühlschiffe abgelassen und bis zum Erstarren gerührt. Das Fabrikationsverfahren stellt sich, pro kg wasserlösliche P_2O_5 gerechnet, entschieden billiger als dasjenige für Doppelsuperphosphat. Dazu kommen die Vorteile, die dem Sulfophosphat dank seiner sauren Natur eigen sind: die größere Verbreitungsfähigkeit in kalkreichen und schweren Ackerböden und die Verwendbarkeit für Mischungen mit Thomasmehl, Staubbkalk und dgl. Infolge seines hohen Kalkgehalts kann Thomasmehl bekanntlich weder mit Ammonsalzen noch mit Superphosphaten gemischt werden; in ersteren bewirkt es Verluste an Stickstoff, in letzteren an wasserlöslicher Phosphorsäure. In Mischungen von Thomasmehl mit Ammoniumsulfophosphat sind aber nicht nur derartige Verluste absolut ausgeschlossen, sondern es findet sogar eine Vermehrung des Gehalts an wasserlöslicher Phosphorsäure statt — nach angestellten Versuchen bis zu 13% des Gesamtphosphorsäuregehalts⁴⁾.

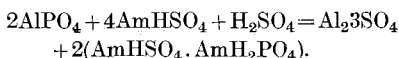
Ein weiterer Vorzug, der in dem sauren Charakter der Sulfophosphate beruht, ist die Verwendbarkeit besonders unreiner, Eisen-Tonerde haltiger Phosphate als Rohmaterial. Vielleicht kommen gerade durch diesen Umstand die Sulfophosphate noch einmal wieder zu Ehren, wenn der gegen-

³⁾ Diese Z. 1891, 478.

⁴⁾ Deutsche landw. Presse 1887,

wärtige Reichtum an reineren Phosphaten in späterer Zeit erschöpft sein wird.

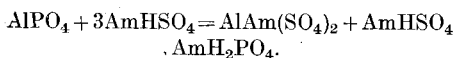
Es gibt nun aber eine Gattung Mineralphosphate, bei denen der Kalkgehalt ganz zurücktritt, und die Basis aus Tonerde mit mehr oder weniger Eisenoxyd besteht; größere Lager hiervon bildet besonders das Redondaphosphat. Für diese eignet sich nun weder das gewöhnliche Aufschlußverfahren, noch das Extraktionsverfahren, denn die Phosphorsäure befindet sich in ihnen in außerordentlich schwer angreifbarer Form. Da bietet sich nun in den Sulfophosphaten ein Mittel, diese sonst kaum verwertbaren und daher billigen Phosphate zu verarbeiten und nutzbar zu machen. Der im folgenden zu beschreibenden Methode, die bisher noch nirgends veröffentlicht ist, liegt folgender Prozeß zugrunde:



Das fein gemahlene Phosphat ist also mit übersäuertem Ammoniumsulfat zu schmelzen, und zwar bei einer Temperatur von 120–140°. Die Dauer dieser Operation hängt ab von dem Grade der Zersetzbarkeit des Rohmaterials, sie wird im allgemeinen 2–3 Stunden erfordern; das verdampfende Wasser muß währenddessen natürlich ergänzt werden. Schneller und vollständiger vollzieht sich der Aufschluß begreiflicherweise unter Druck bei höherer Temperatur in geschlossenen eisernen Kesseln. Die Einrichtung hierfür ist zwar etwas kostspielig, wird sich aber wahrscheinlich durch bessere Arbeit und Ersparnis an Betriebskosten rentieren.

Auch die Zersetzung von Porzellanton (China clay) mittels Schwefelsäure wird bekanntlich in derartigen Dampfdruckfässern von ca. 2 cbm Inhalt bei etwa 6 Atmosphären Druck vorgenommen.

Das Produkt besteht also aus Ammoniumsulfophosphat und Aluminiumsulfat; es ist infolge des Gehalts an letzterem unangenehm hygroskopisch und in diesem Zustande kaum verwertbar. Aber es gibt ein einfaches Mittel, diesem Übelstande abzuweichen: ein entsprechender Zusatz von Ammoniumsulfat bindet das Aluminiumsulfat zu Ammonialaun; wir gelangen auf solche Weise zu einer Ware, die ebenso haltbar trocken ist, wie gewöhnliches Superphosphat. Unser chemischer Prozeß heißt also nunmehr:

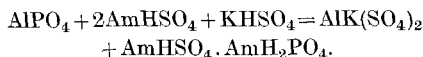


Hat das Redondaphosphat z. B. einen Gehalt von 40% P_2O_5 , so haben wir folgendermaßen zu rechnen:

100 Phosphat	40 P_2O_5
112 Ammoniumsulfat	24 N
130 Schwefelsäure 50° Bé.	81 H_2SO_4

Rund 300 Dünger von 8% N und
13% Gesamt- P_2O_5 .
11% wasserlöslicher P_2O_5 .

In vielen Fällen mag es erwünscht sein, den im Verhältnis zur Phosphorsäure hohen Stickstoffgehalt teilweise durch Kali zu ersetzen; dies ist unschwer zu bewerkstelligen, man braucht nur das Ammoniumsulfat, soweit es zur Alaunbildung dient, durch Kaliumsulfat zu ersetzen.



Ein größerer als auf Bildung von Alaun berechneter Kalizusatz erschwert die Arbeitsweise.

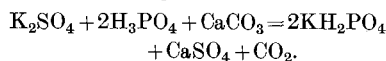
Übrigens leuchtet ein, daß sich auch die Gewinnung von Ammoniumalaun mit diesem Verfahren verknüpfen läßt; die Kosten für das zu diesem Zweck nötige Auslaugen, Eindampfen und Kristallisieren dürften von dem Erlös für das in Form eines reinen, gängigen Handelsartikels gewonnene Aluminiumsulfat reichlich gedeckt werden, während der Gehalt des Düngemittels sich in erwünschtem Maße erhöht.

Auf die beschriebene Weise gelingt es leicht, von der Phosphorsäure des Redondaphosphats etwa 90% nutzbar zu machen.

Wie gesagt, genügt das Kaliumsulfophosphat nicht den Anforderungen an ein für konzentrierte Düngesalze verwendbares Kaliumphosphat; es war die Aufgabe, ihm seinen ca. 30% betragenden Gehalt an Schwefelsäure zu entziehen. Das nächstliegende Mittel hierfür bietet natürlich der Kalk. Es war auch bereits der Vorschlag gemacht worden, Monocalciumphosphat (Superphosphatlösung) mit Kaliumsulfat umzusetzen, derselbe war aber unausführbar geblieben, weil der Gips sich in einer feinkristallinischen Form ausscheidet, welche das Filtrieren und Abdampfen unmöglich macht.

Wendet man nun aber statt dessen den Kalk in unlöslicher pulvriger Form an, nämlich als Carbonat, und läßt dieses auf gelöstes Kaliumsulfophosphat einwirken, so scheidet sich der Gips in der gleichen Form ab, und seine Trennung von der Flüssigkeit durch Filtrieren bereitet keine Schwierigkeit⁵⁾. Man kann sich vorstellen, daß die „freie Schwefelsäure“ des Sulfophosphats durch den Kalk zu Gips gebunden wird, durch Nachfügen von Phosphorsäure das K_2SO_4 wieder in $\text{KHSO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ gespalten, diese neu gebildete Bisulfatsäure von neuem durch CaCO_3 entzogen wird usw.

Die Summe dieser Vorgänge wird dargestellt durch die Gleichung:



Aber so einfach, wie es hier ausgedrückt wird, ist der Prozeß nicht; insbesondere entsteht durch die direkte Einwirkung des Calciumcarbonats auf die Phosphorsäure unlösliches Kalkphosphat. Wollte man einfach eine Lösung von Kaliumsulfat in dünner Phosphorsäure mit Calciumcarbonat behandeln, so würde man bedeutende Verluste an Phosphorsäure erleiden, außerdem aber würde das Auswaschen des entstandenen P_2O_5 -haltigen Gipsniederschlags und das Eindampfen der Waschwässer Kosten verursachen, die die Rentabilität der Fabrikation in Frage stellen. Da bot sich nun eine ebenso einfache wie glückliche Lösung des Problems durch Verwendung der südbelgischen Phosphatkreide (craye grise). Dieses Material, für welches eine lohnende Verwertung ungeachtet vielfacher Bemühungen und Vorschläge noch nicht gefunden war, enthält etwa 30% $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_4$ neben überwiegenden Mengen CaCO_3 ; sein Preis ist natür-

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1893, 1267.

lich außerordentlich gering. Es liegt nun auf der Hand, daß, wenn in dem beschriebenen Prozeß das Calciumcarbonat in Form von Phosphatkreide gegeben wird, als Filterrückstand ein Gemisch von Phosphat und Gips resultiert, das zwar nur niedrigen Gehalt an Phosphorsäure besitzt, als Rohmaterial für Phosphorsäureextraktion aber sehr gut gebraucht werden kann. Und wenn die daraus gewonnene Phosphorsäure wieder für die Kaliphosphatfabrikation verwendet wird, so braucht jener Phosphatgips nur durch Filterpressen von der Kaliphosphatlösung getrennt, aber nicht ausgewaschen zu werden, da ja das anhängende Kaliumphosphat mit der extrahierten Phosphorsäure zusammen wieder in den Prozeß zurückgeführt wird. Das Gleiche gilt von kleinen Mengen Phosphorsäure, die durch die Kreide präzipitiert werden; doch liegt gerade darin noch ein weiterer Vorteil, daß eine derartige Präzipitierung nur in ganz geringem Maße stattfindet, weil der Prozeß bei Anwendung von Kreidephosphat viel gemäßiger verläuft. Auch eine andere höchst auffallende und üble Erscheinung, die beim versuchsweisen Arbeiten mit Kalkstein im Großen beobachtet wurde, wird bei Anwendung von Kreidephosphat vermieden, nämlich ein Mitniederreißen von unlöslichem Kali durch den Gipschlamm; es scheint auf der Bildung eines unlöslichen Doppelsalzes von Calcium- und Kaliumphosphat zu beruhen.

Das Verfahren, auf welches die Firma H. & E. Albert ein Patent⁶⁾ erhielt, wurde in Biebrich in folgender Weise zur Durchführung im Großen gebracht.

In einen mit Rührvorrichtung versehenen ausgebleiten Behälter wird ein abgemessenes Volumen dünne, etwa 10%ige Phosphorsäure eingefüllt, darin das entsprechende Quantum Kaliumsulfat gelöst und sodann unter immerwährendem Rühren aber ohne Erwärmen das fein gemahlene Kreidephosphat in berechneter Menge langsam zugegeben. Wenn nach etwa einer Stunde die Umsetzung vollständig geworden ist, wird die Phosphatlösung durch Riesensfilterpressen vom Rückstande getrennt und mit Dampf bis zur Breikonsistenz eingedampft. Durch nachfolgendes Trocknen in mit Dampfheizung auf 70–80° erhitzten Räumen bekommt man das Salz trocken und schleuderbar hart. Der Rückstand fällt direkt aus der Filterpresse in einen zweiten ausgebleiten Rührbottich, in welchem sich die zur Zersetzung des Phosphats erforderliche Menge verd. Schwefelsäure befindet. Nach vollzogener Zersetzung findet auch hier eine Trennung der Flüssigkeit vom Rückstande durch Filterpressen statt, diesmal jedoch mit vollständiger Auswaschung, indem das Waschwasser zur Verdünnung der Schwefelsäure benutzt wird. Das Filtrat, die kaliphosphathaltige Phosphorsäure, fließt direkt aus der Filterpresse in den ersten Rührbottich.

Das so erzeugte Fabrikat enthält 38–40% P_2O_5 , fast völlig wasserlöslich, und 31–33% K_2O , daneben noch einige Prozente Schwefelsäure, Kalk usw. —

Ein ebenfalls hochprozentiges und reines Kaliumphosphat aus Chlorkalium herzustellen, ge-

lang dem Salzwerk Neustaßfurt⁷⁾. Seine Versuche hatten nämlich zu dem auffallenden Resultat geführt, daß das von der Zersetzung von Chlorkalium mit Phosphorsäure in der Glühhitze resultierende Metaphosphat, welches an und für sich in Wasser und sogar in Säure ganz unlöslich ist, durch plötzliche Abkühlung — Abschreckung — in eine gut wasserlösliche Modifikation übergeführt werden kann. Die Zersetzung erfolgt in einem gewöhnlichen Sulfatmuffelofen, der entweichende Chlorwasserstoff wird in bekannter Weise kondensiert und das Metaphosphat heißflüssig direkt aus dem Ofen auf kalte Platten in dünner Schicht ausfließen gelassen. Das Produkt präsentiert sich nach dem Zerkleinern als ein haltbar trocknes Salz mit einem Gehalt von etwa 50% P_2O_5 und 45% K_2O .

Wenn auch die Düngung mit phosphorsaurem Kalium und den anderen konz. Düngesalzen nicht die anfänglich von manchem erwartete Wichtigkeit erlangt und z. B. trotz mehrseitiger Bemühungen sich für Getreide seines immerhin erheblich höheren Preises wegen nicht eingeführt hat, so ist sie doch von Bedeutung für feinere Kulturen und für die mit hohen Frachten rechnenden überseeischen Absatzgebiete geworden, und besonders im Gartenbau läßt sich bei verständnisvoller Anwendung viel Vorteil daraus ziehen. Hier nur ein Beispiel: Im Schloßgarten zu Biebrich wurde im Frühjahr 1892 durch eine Zugabe von phosphorsaurem und salpetersaurem Kalium zur Düngung für Erdbeeren gegenüber den nur mit Hornspänen in Mistbeeterde gedüngten Pflanzen ein in Hinsicht auf Fröhreife und Ertrag phänomenaler Erfolg erzielt, derart, daß der Schloßgärtner von den gedüngten bereits für 300 M verkauft hatte, noch bevor die letzteren — gegen Ende April — zur Reife gekommen waren; der Preis für das verbrauchte Salz betrug noch nicht 1 M.

Wir haben uns nun noch mit einem Präparat zu beschäftigen, in welchem die Phosphorsäure nicht chemisch, sondern nur physikalisch gebunden ist, mit dem Phosphorsäurestreutorf.

Die Herstellung von angesäuertem Streutorf wurde besonders von der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft im Jahre 1892 angeregt, um dieses Produkt als keimtötendes, also Seuche hinderndes Mittel, für eine hygienisch einwandfreie Behandlung tierischer und menschlicher Abfallstoffe einzuführen. Die ersten dahin zielenden Versuche mit Salzsäure und Schwefelsäure führten zu keinem rechten Resultate: die Salzsäure ist zu flüchtig, und die Schwefelsäure verkohlt die Torffaser, so daß sich ein Gehalt von mehr als 2% nur schwer erreichen läßt. Die Phosphorsäure hat diese Eigenschaft nicht, und es bietet daher keine Schwierigkeit, Phosphorsäurestreutorf mit 10%, ja bis 15% P_2O_5 herzustellen.

Versuche in größerem Maße zur Fabrikation wie auch zur praktischen Verwendung von Phosphorsäurestreutorf wurden 1893 auf meine Veranlassung seitens der Sprengstoffwerke Dr. R. Nahnsen & Co. in Dömitz unternommen und Proben von den erzeugten Produkten auf der Aus-

⁶⁾ D. R. P. Nr. 69 491.

⁷⁾ D. R. P. Nr. 66 976. — Wagners Jahresber. 1893, 443.

stellung der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft in München ausgestellt, wo sie auch eine Auszeichnung erhielten.

Es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, daß der Phosphorsäuretorf Eigenschaften besitzt, welche ihn hervorragend für die Bindung von Fäkalstoffen sowohl wie als Einstreu in die Viehställe geeignet machen. Die im Moment des Zutagetretens beginnende, mit Stickstoffverlust verknüpfte Zersetzung der Abfallstoffe wird durch die Ansäuerung gehemmt, so daß der Stickstoffgehalt voll erhalten bleibt, während die Phosphorsäure die erwünschte Ergänzung des Düngewertes bietet; zugleich findet eine sichere Vernichtung aller etwa vorhandener Seuchekeime (Typhus, Cholera, Milzbrand, Maul- und Klauenseuche) statt, wie durch die Untersuchungen von Fränkel, Klipstein und Burow klar gestellt ist⁸⁾. Klipstein erklärt ausdrücklich die Überlegenheit des Phosphorsäurepräparats gegenüber einem von ihm zum Vergleich hergestellten Torfmull mit 10% freier Schwefelsäure.

Von welcher Wichtigkeit die Frage der Konservierung des Stickstoffs in den Abfallstoffen ist, mag aus der Angabe ermessen werden, daß für Deutschland — 50 Mill. Einwohner — die Stickstoffmenge der Fäkalien pro Jahr auf 220 000 t, diejenige des Mistes des deutschen Nutztviehs (Pferde, Rindvieh, Schafe, Ziegen, Schweine) auf 1 700 000 t sich berechnet⁹⁾, d. h. einen Gesamtgeldwert von rund 2000 Mill. M repräsentiert. Nun hat aber nach A. Meyers Agrikulturchemie alter Abtrittsdünger nur noch etwa 0,35% N, frischer dagegen reichlich 1%, und bei Stallmist liegt die Sache ganz ähnlich. Es ist wahrlich zu bedauern, daß für eine Frage von so eminenter wirtschaftlicher Bedeutung, wie es die Ökonomie der Abfallstoffe ist, zurzeit noch so wenig Verständnis zu finden ist.

Die Fabrikation des Phosphorsäurestreutorfs ist einfach: man läßt die berechnete Menge dünne Phosphorsäure in erwärmtem Zustande von Torf aufsaugen und trocknet die feuchte Masse. Und zwar können entweder fertige Ballen Streutorf oder die rohen Soden angewendet werden; im letzteren Falle hätte also das fertig getrocknete Produkt noch den Reißwolf und die Presse zu passieren. Soweit mir bekannt, wird die Fabrikation aber nirgends betrieben, vermutlich, weil die Industrie der Phosphorsäure und des Streutorfs räumlich zu entfernt und sachlich zu verschiedenartig sind. Und doch müßte es gelingen, diese Fabrikation gewinnbringend zu gestalten; denn es liegt ein großer Vorteil darin, daß die allerunreinsten, geringstwertigen Phosphate, die sich nur eben extrahieren lassen, verwertet werden können, weil die einmal in Lösung gebrachte Phosphorsäure auch in der Ware wasserlöslich erhalten bleibt. Und ein Absatzgebiet für Phosphorsäurestreu wäre gewiß nicht schwer zu gewinnen, da schon längst Torfstreu sowohl wie konservierende Zusätze (z. B. Superphosphatgips) als Er-

gänzung zur Einstreu in die Viehställe in großen Mengen angewandt werden. Es gibt aber kein Einstreumittel, welches in so wirksamer Weise wie Phosphorsäuretorfstreu zu gleicher Zeit vorhandene Seuchekeime vernichtet, den Stickstoff konserviert, die Jauche aufsaugt, die Luft im Viehstall rein hält und den Dungstoffgehalt ergänzt und anreichert.

Schwieriger liegen schon die Bedingungen für die Einführung des Phosphorsäuretorfmulls, als Material zur Bindung der Fäkalien. Da ist die Abfuhrfrage im Wege, welche heute in allen größeren Städten auf dem verschwenderischen Wege der Schwemmkanalisation gelöst zu werden pflegt. In kleineren Landstädten, die, wie z. B. Stade und Minden, die Anwendung von Torfmull obligatorisch gemacht haben, bietet immerhin der Einkauf des Streumittels, die Fertigstellung und der Verkauf des Düngers unter Kontrolle gegen Veruntreuungen eine nicht leicht zu überwindende Schwierigkeit. Dagegen würde auf größeren Besitzungen, die selbst Gelegenheit zur Verwertung für den Phosphorsäurefäkalortf haben, die Verwendung von Phosphorsäuretorfmull in hohem Maße rationell sein, um so mehr, als auch die Trocknung des Produkts hier erspart werden könnte. Soll aber getrocknete Ware hergestellt werden, so sind dafür die Spezial-einrichtungen von Venuleth & Ellenberger in Darmstadt zu benutzen, welche sich u. a. in der Bremer Pudrettfabrik vorzüglich bewährt haben. Der getrocknete Phosphorsäurefäkalortf stellt ein nicht unangenehm guanoartig riechendes, reinliches Pulver vor mit einem Gehalt von 4% N $4\frac{1}{2}\%$ P_2O_5 (zu $\frac{4}{5}$ wasserlöslich) und 1% K_2O neben etwa 45% Torfsubstanz.

Als letztes Glied in der Reihe von Fabrikaten, für deren Erzeugung die Phosphorsäureextraktion die Grundlage bildet, wäre noch der Phosphor zu betrachten. Allerdings kann unter den heutigen Verhältnissen die Berechtigung hierzu angezweifelt werden, denn das Readmansche Verfahren, nach welchem gegenwärtig allein oder wenigstens größtenteilsfabriziert wird¹⁰⁾, erzeugt den Phosphor direkt aus den mit Kieselsäure oder Tonerde und Kohle gemischten Rohphosphaten im elektrischen Ofen. Wenn man aber den Mitteilungen von M. Neumann¹¹⁾ vertrauen darf, so wäre es noch sehr fraglich, ob wirklich dieses Verfahren das non plus ultra an Rentabilität leistet. Vom rein chemischen Standpunkt hat es wohl etwas Bestechendes, den ganzen Prozeß der Darstellung von Calciummetaphosphat — dem Rohmaterial des älteren Verfahrens — ersparen zu können, dieser Ersparnis steht aber unzweifelhaft ein sehr bedeutender Mehraufwand an Energie (Wärme) gegenüber, weil die Zersetzung nach Wöhler-Readman viel höhere Temperatur erfordert, als der alte Phosphorprozeß. Wenn man dies richtig erwägt, so liegt der eigentliche Vorteil des Readmanschen Verfahrens vor dem alten nicht in der Vereinfachung des Prozesses, sondern

⁸⁾ Die keimtötende Wirkung des Torfmulls von J. H. Vogel. Prenzlau 1894.

⁹⁾ Die Verwertung der städtischen Abfallstoffe von J. H. Vogel. Berlin 1896.

¹⁰⁾ Nach Ferchland, die elektrochemische Industrie Deutschlands, S. 44, wurde 1899 etwa die Hälfte der gesamten Phosphorproduktion nach Readman erzeugt.

¹¹⁾ Diese Z. 1905, 289.

in der vorteilhaften Art der Beheizung durch den elektrischen Leitungswiderstand der Charge. Die früher für die Erzeugung von Phosphor aus Metaphosphat + Kohle übliche Erhitzung mit periodischer Ofenarbeit und in Tonretorten, die im allgemeinen nur für einmaligen Gebrauch hielten, war natürlich im höchsten Grade unökonomisch. Daraus ist es verständlich, wenn 1884 Wiesinger die kühne Idee faßte, den Prozeß in einer Art Hohofen in kontinuierlichem Betriebe durchzuführen. Die Firma Müller, Packard & Co. in Wetzlar war verblendet genug, einen solchen Ofen mit großem Kostenaufwande zu erbauen und versuchsweise mit verschiedenen Rohmaterialien — Phosphorsäure, Doppelsuperphosphat, Natriumphosphat — zu betreiben; als Ergebnis dieser kostspieligen Versuche wurde auch nicht 1 Gramm Phosphor gewonnen.

Nach Hempels Versuchen¹²⁾ scheint der Zersetzbarkeitsgrad der Readmanschen und der Calciummetaphosphatcharge, je bei der entsprechenden Temperatur, etwa gleich zu sein, die Frage der Ausbeute an gutem Phosphor ist damit freilich noch nicht entschieden, jedenfalls aber wird sie bei Metaphosphatverarbeitung nicht niedriger sein. Wenn es nun gelänge, die elektrothermische Heizung für die Phosphorgewinnung aus Metaphosphat — oder, wie Neumann vorschlägt, aus Metaphosphorsäure — anzuwenden, so möchte damit vielleicht der Readmansche Prozeß zu überholen sein. Ob Untersuchungen in dieser Richtung schon gemacht sind, ist mir nicht bekannt geworden, wie denn überhaupt die Phosphorfabrikation, die in den Händen weniger Firmen ruht, noch vielfach vom Schleier des Geheimnisses verhüllt ist.

Referate.

I. 3. Agrikultur-Chemie.

B. Sjollema. I. Anwendung von Farbstoffen bei Bodenuntersuchungen. (J. f. Landw. 53, 67 bis 70, 1905. Groningen [Holland].)

Die Frage, ob die Kolloidsubstanzen, welche bekanntlich mit Farbstoffen unlösliche Verbindungen bilden, auch beim Boden sich färben und dadurch von Quarzkörnern und unverwitterten Mineralfragmenten unterscheiden lassen, bejaht Verf. auf Grund seiner Untersuchungen. Fuchsin, Methylviolet und Methylenblau in wässriger Lösung erwiesen sich für genannten Zweck als sehr geeignet. Wie weiter vorläufige Prüfungen ergaben, wird es wohl gelingen, die Kolloidsubstanzen verschiedenen Charakters nebeneinander nachzuweisen, vielleicht sogar zu bestimmen. So färbt z. B. eine wässrige Methylviolettlösung amorphe Kieselsäure wie Ton-erdesilikat, also Kolloidsubstanzen sowohl basischen wie sauren Charakters; eine Lösung von Alizarin in stark verd. Natronlauge färbt Quarz und amorphe Kieselsäure nicht, wohl aber Tonerde und Ton-erdesilikat; von beiden letzteren wiederum wird nur Tonerde von Naphtolgelb (+ Essigsäure) gefärbt. Die Beobachtungen lassen sich makro- wie mikroskopisch durchführen; sie bieten Aussicht, Aufschluß über den sauren oder basischen Charakter der Silikate zu geben; ferner ist das Verhalten der Humuskörper gegenüber verschiedenen Farbstoffen noch zu prüfen. H. Sertz.

Sjollema. II. Die Isolierung der Kolloidsubstanzen des Bodens. (J. f. Landw. 53, 70—76, 1905.)

Verf. suchte nach einer Methode zur Trennung der Kolloidsubstanzen des Bodens von Mineralfragmenten und Quarzkörnern. Sein Verfahren besteht darin, daß er Böden, die z. B. viel Quarz enthalten, vorher in einem Mörsel mit Wasser zerreibt, die Flüssigkeit nach dem Absetzen abgießt und diese Behandlung wiederholt. Die abge-gossene Flüssigkeit wird im Wasserbade fast bis zur Trockne verdampft, im Exsikkator weiter getrocknet, dann in einer Bromoform- und Chloroformmischung zentrifugiert. Sodann macht man hierauf durch Chloroformzusatz das spez. Gew. der Flüssigkeit so niedrig (ca. 2,32), daß die Kolloid-

substanzen noch gerade schwebend bleiben. Die Kolloidsubstanzen werden endlich nach öfters wiederholter Zentrifugierung mikroskopisch (Färben z. B. mit Methylenblau) weiter untersucht. Die Schleuderprodukte können nach Art der Silikatanalysen sowohl mit CaCO_3 und NH_4Cl als auch durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossen, ferner sukzessive mit verd. und starker Salz- und Schwefelsäure, Kalilauge weiter behandelt werden. Mit Hilfe der Analyse der Schleuderprodukte kann man die Zusammensetzung der Kolloidsubstanzen, die für die Pflanzenernährung sicher am wichtigsten sind, berechnen, wenn es auch noch nicht gelang, die Kolloidsubstanzen völlig quarzfrei zu erhalten.

H. Sertz.

J. König. Bestimmung der Fruchtbarkeit und des Nährstoffbedürfnisses des Ackerbodens. (Landw. Vers.-Stat. 61, 371—396, 1905.)

Von der Bestimmung der Fruchtbarkeit des Ackerbodens nach seinen physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften ausgehend, kommt Verf. auf die Beurteilung der Fruchtbarkeit des Bodens nach seinen chemischen Eigenschaften zu sprechen. Im weiteren Verlaufe bespricht er die Bestimmung des Nährstoffbedürfnisses des Bodens durch Düngungsversuche, die Ermittlung der leicht löslichen, für die Pflanzen aufnehmbaren Nährstoffe des Bodens (besonders Stickstoff, Phosphorsäure, Kali, Kalk und Magnesia; ferner in zweiter Linie: Chlor, Schwefel-, Kieselsäure, Natron- und Eisenoxyd); ferner die Ermittlung der aufnehmbaren Nährstoffe bzw. der Bodenfruchtbarkeit aus dem Gehalt der in demselben gewachsenen Pflanzen an den einzelnen Nährstoffen und endlich Feststellung der für die Pflanzen aufnehmbaren Nährstoffe durch Behandlung des Bodens mit verschiedenen Lösungsmitteln (Salz-, Salpeter-, Zitronensäure usw.). In einer Tabelle gibt er ferner nach bisher gewonnenen Ergebnissen an, bei welchen Grenzwerten Düngungsbedürfnisse für Kalk, Kali, Phosphorsäure und Stickstoff für einzelne Früchte vorliegen. König prüfte selbst das Verhalten der schwer löslichen Bodenbestandteile (Feldspat usw.) gegen

¹²⁾ Diese Z. 1905, 132.