

Alkohol wahrgenommen hatte, der verwendete Alkohol stets schwach sauer reagiert hätte. Ich habe darauf hin die Versuche, die ich übrigens auch in meinem Vortrage über „Neutrale Seifen“ auf dem diesjährigen Internationalen Chemikerkongreß in Rom kurz angedeutet habe, nochmals angestellt und den verwendeten Alkohol vorher über Alkali destilliert, so daß er vollkommen neutral war. Auch jetzt trat die Erscheinung wie beschrieben auf, wodurch bewiesen ist, daß es sich nicht um eine Neutralisation des Alkalis handeln kann.

Ebenso erwies sich die Vermutung, daß vielleicht die Kohlensäure der Luft bei dem geschilderten Versuch eine Rolle spielt, indem dieselbe in der Kälte absorbiert, in der Hitze wieder ausgetrieben wird, als nicht zutreffend, wie ich durch folgende Versuchsanordnung nachweisen konnte: Der Versuch wird in einem dünnen Reagensglase angestellt und dieses, sobald als die Entfärbung beim Kochen erfolgt ist, noch während des Kochens mit einem Kautschukstopfen luftdicht verschlossen. Kühlt man alsdann das Rohr im Strahl der Wasserleitung ab, so tritt die Entfärbung sofort ein; bei darauf folgendem Erhitzen färbt sich die Lösung wieder rot usw. Ebenso beweisend ist der Versuch, daß man ein Reagensglas mit der Alkalilösung fast vollständig anfüllt und die Erwärmung alsdann vorsichtig vornimmt. Hält man sodann nach Eintreten der Rötung nur den unteren Teil des Rohres in den Strahl der Wasserleitung, so tritt Entfärbung der Lösung nur an jener Stelle ein, während die Flüssigkeit im oberen Teil des Rohres gerötet bleibt.

Bericht über die Fortschritte in der Düngerindustrie für das Jahr 1905.

(Eingeg. d. 11./6. 1906.)

Bei der Feier des 25jährigen Bestehens des Vereins Deutscher Düngerefabrikanten am 26./1. 1905 in Berlin, gab Direktor Dr. Klippert aus Glienken einen Überblick über die „Entwicklung der Technik der Düngerindustrie von 1880—1905“ der in dieser Z. 18, 321 (1905) weiteren Kreisen bekannt gegeben wurde. Ein Fachmann, auf den der Geibelsche Spruch paßt: „Was Du gründlich verstehst, das mache! Was Du gründlich erfährst, das sprich!“ zeigte da in hervorragender Weise, welchen Anteil die chemische Wissenschaft, die treue Begleiterin der Technik, an den technischen Fortschritten der Düngerefabrikation genommen hat, und wie man es verstanden hat — und das ist gerade die Kunst des technischen Chemikers — wissenschaftliche Resultate in der Praxis zu verwerten.

Es bleibt uns nach Dr. Klipperts Ausführungen nicht viel zu berichten mehr übrig, zumal das Jahr 1905 nicht viel Neues gebracht hat, was nach außen hin Interesse erwecken könnte.

An Hand von Schuchts Leitfaden: „Die chemische Düngerindustrie“, Braunschweig 1906, der, wie wir hören, auf Wunsch und nach den Wünschen eines Hochschullehrers aus der Praxis heraus für die junge chemische Welt geschrieben wurde und viel Anklang gefunden hat, wollen wir

in folgendem sehen, wie es augenblicklich um unsere Industrie steht.

Die auf gesunder Grundlage ruhende Düngerefabrikation entwickelt sich stetig und in ruhigen Bahnen vorwärts, wirft aber nur einen verhältnismäßig kleinen Gewinn ab und ist bisher noch zu keiner Goldgrube geworden. In schwierigen Geschäftslagen versteht es nicht nur der Kaufmann, sondern auch der Chemiker, jeder in seiner Art, Vorteile herauszuholen, und es wird wohl in keiner Industrie fleißiger gearbeitet als in der Düngerebranche, läuft doch auch der Betrieb, namentlich größerer Fabriken mit eigener Schwefelsäurefabrikation, das ganze Jahr hindurch ununterbrochen in intensiver Weise fort.

Zur Verarbeitung gelangten hauptsächlich Florida-, Christmas-, Ocean- und Afrikaphosphate und, wie die Verhältnisse liegen, wird man in der Zukunft die beiden letzteren bevorzugen, von denen noch ungeheure Vorräte vorhanden sind, die, bis auf das Gafsaosphat, gute Aufschlußmaterialien repräsentieren. Das Suchen nach neuen Phosphatvorkommen geht aber trotzdem unaufhörlich weiter. Das bisher auf den Markt gekommene erdige dunkle Gafsaosphat befriedigt nicht, und man verlangt ein Material, das dem Algierphosphat ähnelt. Die Phosphatfirmen liefern jetzt im allgemeinen gut getrocknete Materialien, und der Fabrikant ist jetzt besser daran als früher, wo er selbst, meistens unvorbereitet, mit ungenügenden Trockenapparaten darren mußte, wenn das Phosphat nicht trocken genug war.

In der Phosphatmüllerei ist in den letzten Jahren sehr viel geschehen, trotzdem ist es, obgleich doch Erfahrungen mit den sogenannten Naßmühlen vorliegen, noch nicht möglich, feuchtes Phosphat gut zu verarbeiten. Am besten tun es noch die Kugel- und Kugelmühlmühlen mit Klopferwerk und intensiver Ventilation, am schlechtesten die Pendelmühlen mit feststehenden, seitlichen, sich schnell zusetzenden Sieben. Für die Zerkleinerung ist es also wünschenswert, daß das Phosphat trocken, am besten ganz wasserfrei, angeliefert wird. Die Leistungen der Mühlen sind dann auch große, so gibt z. B. die Kentmühle von algierischen Phosphaten stündlich bis 5000 kg aufschlußfertiges Mehl, und für dieses Material ist diese Mühle die geeignetste; leider benötigt sie eine besondere Siebanlage. In Benutzung sind außer den genannten Kugel- und Kugelmühlmühlen noch die Griffinmühle und die Mörsermühle von Neß, die jede ihre besonderen Vorteile hat. — Eine Idealmühle ist eine solche, die die Siebung in sich hat, bzw. in der durch Luftseparation unausgesetzt Feines vom Groben getrennt wird, und die trockenes und feuchtes Material gleich gut verarbeitet.

Was den Phosphataufschluß anbetrifft, so hat sich in chemischer Beziehung gegen 1904 wenig geändert; man nimmt die Schwefelsäure in einer Konzentration von 54—56° Bé, je nach der physikalischen Beschaffenheit des Phosphats, und paßt ihre Mengen dem betr. Phosphat an. Die Phosphatmehlzuführung und -wägung erfolgt automatisch aus einem Sammelstilo heraus, das direkt von den Mühlen chargiert wird.

Die Kammerentleerung auf ein Transportband oder auf einen Transporteur hat sich be-

währt; es ist nur nicht zu verstehen, daß diese Entleerungsweise patentfähig sein soll. Mechanische Entleerungsapparate sind hier und da, wenn auch noch unvollkommen, im Betriebe, sie machen die unangenehme Handarbeit entbehrlich. Findige Praktiker mögen sie noch vervollkommen!

Wir denken uns die Einrichtung so, daß man mehrere eiserne, kesselartige, oben mit Gasabzügen versehene Apparate nebeneinander aufstellt. Ist der eingelassene Superphosphatbrei erstarrt, so wird die eine Deckelseite des Apparates entfernt, und es tritt ein rotierendes und immer gegen die Superphosphatfläche von selbst nachrückendes System von Schabemessern (Schabemaschine) in Tätigkeit, das die Ware nach der Idee von Joh. Cyganeck schneidet und entfernt.

Fertigstellung des Fabrikats.

Der alte Darrprozeß wird nicht mehr in Anwendung gebracht; an seine Stelle ist das bekannte Neutralisationsverfahren getreten. Statt des Desintegrators führt sich die Schabemaschine immer mehr ein, die ausgezeichnete Dienste leistet.

Herstellung des Mischdüngers.

Die Fabrikation von Ammoniaksuperphosphaten nimmt immer mehr zu, und eine Mischmaschine, die sowohl feuchte und trockene wie auch spezifisch leichtere und schwerere Materialien innig mischt, wäre sehr erwünscht. Dr. Raps in Stolberg (Rheinland) ist auf dem besten Wege, eine solche Maschine fertig zu stellen. Selbstverständlich kann es sich nur um eine periodisch arbeitende Maschine handeln, in der immer Charge auf Charge gemischt wird. Diese patentierte Maschine, die bis 9000 kg Mischung stündlich liefern soll, besteht aus einer horizontal zu ihrer Achse gelagerten konischen Trommel, die an der Basis vollständig geschlossen ist und mit zwei Laufringen auf Rollen rotiert.

Im Inneren befinden sich schraubenförmig verlaufende Querwände. Die Aufgabe erfolgt durch die nur mit einem Ringe verschlossene Vorderseite, durch welche ebenfalls die Entleerung stattfindet. Bei der Umdrehung der Trommel in der einen Richtung der Schraube wird das aufgegebene Material nach der hinteren geschlossenen Wand gedrängt, hier aufgeschichtet und fortgesetzt kreuzförmig überstürzt und so gemischt. Es findet eine zwanzigmalige vollständige Durchmischung der ganzen Charge statt, so daß schon in wenigen Minuten die Mischung fertig ist; die Entleerung soll ebenso in 2—3 Minuten beendet sein.

Es macht in unserem Betriebe ungeheure Umstände, das eingehende schwefelsaure Ammoniak, das von den meisten Kokswerken und Gasanstalten leider noch immer stückig und feucht geliefert wird, zu zerkleinern und zu darren. Ungetrocknetes, gemahlenes Salz ballt sich stets zu Klümpchen zusammen, und eine innige Vermischung mit Superphosphat ist geradezu unmöglich; es muß wieder eine Siebung eingeschaltet werden, der eine neue Durchmischung zu folgen hat. Diese Mehrarbeit wird nicht bezahlt, und die Mischung wird auch nicht homogen genug.

Wilm Große-Trebbichau empfiehlt seine „Ammoniaksuperphosphatmühle“ zur Herstellung einer homogenen Mischung.

Die auf die übliche Weise hergestellte Ammoniaksuperphosphatmischung wird einer Kugelmühle ohne Siebe zugeführt und nach Bedürfnis heiße Luft eingeblasen. Die so durch Mahlen homogen gemachte Ware wird gelagert. Soll sie gesackt werden, so passiert sie wieder die Mühle, die zu diesem Zwecke mit Sieben bezogen wird; zur Reinhaltung der Siebe wird eine patentierte Ballsiebreinigung angewandt. Bei der ersten Vermahlung ohne Siebe soll die Mühle stündlich bei normalem AS 9 + 9 6000 kg liefern, bei den zweiten mit Sieben bei 2 mm Maschenweite bis 7500 kg. Der Kraftbedarf soll sich bei der ersten Vermahlung auf 8 PS., bei der zweiten auf 10 PS. stellen.

Die Mühle wird wie üblich mit einem Exhaustor und mit einer Staubkammer in Verbindung gebracht und kostet komplett mit Koksofen 7785 M ab Grusonwerk.

Die Vorzüge dieses Mischverfahrens sind ja nicht zu verkennen, hauptsächlich wird das schwefelsaure Ammoniak in der Mischung unsichtbar gemacht. Als ein Mißstand ist jedoch die Trocknung zu bezeichnen, die man froh ist, glücklich beseitigt zu haben; und wie sieht es mit der Einstellung der Gehalte aus? Denn es ist chemisch nicht erklärlich, daß bei diesem Verfahren zurückgegangene Phosphorsäure in Hinsicht auf Fe(Al)PO_4 wieder löslich werden soll. Schließlich ist diese Mischarbeit nicht billig, was doch bei Neuanlagen sehr ins Gewicht fällt. Wir wollen hoffen, daß diese Mühle noch so vervollkommen wird, ungetrocknetes Material billig zu mischen und alle Sorten Superphosphat zu verarbeiten.

Wissenschaftlich-Technisches.

Vor allen Dingen ist zu bemerken, daß die „Untersuchungsmethoden“ in der Umarbeitung begriffen sind. Die analytisch-technische Kommission des Vereins Deutscher Dünger-Fabrikanten hat es sich angelegen sein lassen, alte, ungenügende und falsche Methoden auszumergen und durch exaktere zu ersetzen; wir nennen nur die Bestimmung des Wassers und der freien Säure in Superphosphaten, sowie der Kieselflußsäure bzw. des Kieselfluornatriums (s. diese Z. 18, 1020 [1905]; 19, 183 [1906]).

Betreffs der Stickstoffdifferenzen in den Ammoniaksuperphosphaten ist noch keine Klärung eingetreten. Diejenigen, die an keinen chemischen N-Verlust oder an keine Inkrustation oder Absorption des schwefelsauren Ammoniaks glauben, mögen nur in ihren Proben (9 + 9) den Ammoniakstickstoff in wässriger Lösung nach der alten konventionellen Methode und dann in 1 g Substanz direkt bzw. in der wässrigen Lösung von 5 g Substanz in 1 Liter bei 2stündigem Schütteln bestimmen, dann werden sie den Unterschied in einigen Proben schon sehen. Wie wäre es sonst zu erklären, daß mit 9% Ammoniakstickstoff und 9% wasserl. P_2O_5 eingestelltes AS bei richtigem Gewicht der Mischung z. B. mit 8,7% Ammoniakstickstoff bei 9% wasserl. P_2O_5 auskommt?

Es kann doch nicht immer gesagt werden, daß Fehler in der Mischung oder in der Analyse (und zwar hauptsächlich hinsichtlich der Titerstellung) vorliegen. Wenn der N-Befund im schwefel-

sauren Ammoniak richtig ist, dann muß er auch im AS richtig gefunden werden! Die Ursache der Differenz liegt auch nicht im schwefelsauren Ammoniak selbst, sondern allein in der Extraktion. Das schwefelsaure Ammoniak muß, gleichviel ob es chemisch gebunden oder von Sesquioxiddphosphaten absorbiert ist, gefaßt werden. Neuere Untersuchungen haben ergeben, daß die Löslichkeit von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung bei 25° zunächst abnimmt und nach dem Durchlaufen eines Minimums ansteigt. Unter 25° ist daher das Doppelsalz $[\text{CaSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}]$ nicht beständig, bei höherer Temperatur entsteht es aber. Es spielt also hier die Temperatur eine Rolle, und bei hoher Reaktionswärme, wie auch bei Verwendung von heißer, gedarrter Ware bildet sich dieses Doppelsalz. Schucht dürfte mit seiner Hypothese doch Recht haben.

Mit der Auslaugung ist es manchmal gar nicht so einfach, man versuche nur einmal, den bekannten Kieselsäureschlamm quantitativ von H_2SiF_6 zu befreien! Der organische Stickstoff spielt gar keine Rolle, er wird ja, wie wir alle wissen, durch Magnesia nicht mitgefunden.

Die Rückgangsfrage ist erledigt; wo eine solche Gefahr besteht, wird sie rechtzeitig erkannt und durch die Mittel abgestellt, die uns durch die wiederholt genannte analytisch-technische Kommission des V. D. D.-F. an Hand gegeben sind.

Die Probenahme ab Fabrik durch einen beidigten Probenehmer wurde nach und nach in allen Fabriken durchgeführt. Es soll damit keineswegs ein Mißtrauen gegen die Konsumenten ausgedrückt werden, vielmehr will sich der Fabrikant gegen die Zufälligkeiten einer ungünstigen, oft mit wenig Sachkenntnis durchgeführten Probenahme schützen, wie es bereits u. a. die Ammoniakwerke seit Jahren getan haben.

Luftstickstoff. Es wird an seiner Verwertung erfolgreich weiter gearbeitet. Dieser Bericht eignet sich nicht dafür, den heutigen Stand der Resultate ausführlich zu beschreiben, er würde viele Bogen füllen und dürfte auch schon deshalb

hier überflüssig sein, weil von sachkundigerer Seite in dieser Zeitschrift von Zeit zu Zeit hierüber berichtet wird.

Die Knochenmehlfabrikation steht noch immer recht ungünstig da, und es ist zu wünschen, daß sich dieser unhaltbare Zustand bald wieder bessert.

Thomasmehl wird noch weiter sehr begehrt. Das Woltersphosphat wird nicht mehr fabriziert, und von anderen ähnlichen Fabrikaten weiß man, daß sie mit dem Thomasmehl nicht konkurrieren können.

Wesentliche Neuerungen haben in diesen beiden Betrieben nicht stattgefunden.

Ein neues Fabrikat ist der Thomasammoniakphosphatkalk, der demnächst auf den Markt kommen soll; wir berichten hierüber im nächsten Jahre.

Die Kalisalze sowie der Salpeter finden nach wie vor gesteigerten Absatz.

Fluorschäden. Hörte man früher manchmal davon, daß die Absorptionsanlagen nicht genügten, so ist heute zu konstatieren, daß sie so verbessert sind, als es technisch überhaupt möglich ist. Man hört jetzt deshalb auch nur noch wenig von Fluorschäden. Diejenigen, welche angeblich Schaden erlitten, sind mit ihren Forderungen und den Maßregeln zwecks Durchführung derselben sehr vorsichtig geworden; nach üblen Erfahrungen haben sie eingesehen, daß nicht jeder Schaden auf Fluorgase zurückzuführen ist, daß der Nachweis von Fluor schwer zu erbringen ist, und daß es schließlich nicht möglich ist, einen Schaden richtig abzuschätzen, weil man nicht weiß, wie groß die Ernte, auf deren Ausfall es ja allein ankommt, gewesen, wenn ein Schaden an Blättern nicht vorhanden war.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß auch in der Düngerindustrie der Mangel an Arbeitern stetig zunimmt, und dementsprechend die Löhne und Schwierigkeiten des technischen Betriebes, namentlich seit dem letzten Jahre, unausgesetzt größer werden.

Referate.

1. 3. Pharmazeutische Chemie.

J. B. Riedel. Über die Schmelzpunktangaben des Deutschen Arzneibuches IV. (Riedels Berichte 50. Auflage, 16—27. 1906. Berlin.)

Nach kurzer Besprechung der Methoden und Apparate zur Bestimmung der Schmelzpunkte folgt eine Aufzählung vergleichender Ergebnisse von Schmelzpunkten, die mit dem vom Arzneibuche angegebenen Apparate, im Luftbade und im Schwefelsäurekolbenbade ermittelt wurden. Verff. kommen zu dem Schluß, daß der Schmelzpunktbestimmungsapparat des Deutschen Arzneibuchs unzureichend ist und vielfach ungenaue, korrekturbedürftige Resultate liefert. Verff. glauben, der Praxis genügend Rechnung zu tragen, wenn sie einen Schmelzpunkt Kolben von 50—200 ccm Kapazität in Vorschlag bringen.

Fritzsche.

A. Rahn. Die Schlafmittel der letzten 20 Jahre. (Sonderabdr. Deutsch. Ärzte-Ztg. 1./3. 1906. Berlin.)

Die Quintessenz der rein ärztlichen Abhandlung über die Schlafmittel der letzten 20 Jahre liegt in dem wohlbegründeten Hinweis auf das Sulfonal. Chloralhydrat, Morphin, Paraldehyd und Amylenhydrat finden nur beiläufige Erwähnung. Den Kernpunkt bildet das Sulfonal. Desgleichen werden Trional und Veronal eingehender besprochen, wobei gleichzeitig an Tetronal, Hedonal, Neuronal, Dormiol und das Propanal erinnert wird. Die Vorzüge des Sulfonals gegenüber anderen Schlafmitteln sind auf den ersten Seiten des Abdruckes skizziert, am Schlusse desselben wird die Anwendung des Sulfonals auf Grund gesammelter Erfahrungen eingehend erläutert.

Fritzsche.