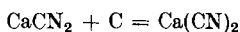


bar, wo nicht ausnehmend billige Kraftmengen zur Verfügung stehen.

Das Ostwaldsche Verfahren, dessen Einzelheiten naturgemäß als Geheimnis Dritten nicht zugänglich sind, beruht in erster Linie auf der genialen Ausnutzung des Gegenstromprinzips, durch welchen das zuströmende Ammoniakluftgemisch die Temperatur des Katalysators automatisch reguliert.

Die zweite technisch wichtigste Umwandlung des Kalkstickstoffes beruht in der Darstellung von Cyaniden aus Kalkstickstoff. Auch dies ist in der letzten Zeit in großindustriellem Maßstabe zur Ausführung gelangt, und zwar durch die bei Spandau in Deutschland errichtete Fabrikanlage.

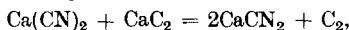
Der Prozeß der Cyanidbildung besteht darin, daß das Calciumcyanamid im Schmelzfluß, der durch Zusatz von Kochsalz oder anderen Stoffen bewirkt wird, Kohlenstoff aufnimmt und Cyanid bildet, entsprechend der Reaktion.



Da nun Kalkstickstoff als solcher neben Calciumcyanamid sowieso Kohlenstoff enthält, so ist in der Technik nur ein Zusatz von Schmelzstoff notwendig, um die Umwandlung zu bewirken.

Die Reaktion der Bildung von Cyanid aus Cyanamid ist ein umkehrbarer Prozeß.

Cyanid zeigt bei der Durchführung der Reaktion die Tendenz, sich in Cyanamid und Kohle zu zersetzen, so daß besondere Vorrichtungen in der Technik getroffen werden mußten, um nach vollendeter Schmelzung eine Rückbildung von Cyanamid zu verhindern. Hierzu kommt noch, daß bei der Schmelztemperatur unter Umständen eine Carbidbildung durch Zersetzung von Kalkstickstoff eintritt; Carbid wirkt aber, wie ich gefunden habe, schon bei Temperaturen von 600° auf Cyanid unter Bildung von Cyanamid ein.



so daß auch hierdurch wiederum Cyanid in Cyanamid umgewandelt wird. Durch Auswahl besonderer Öfen, Schmelz- und Abspülvorrichtungen ist es gelungen, die in dem Wesen der Reaktion beruhenden Schwierigkeiten zu beheben, so daß jetzt die Umwandlung von Cyanamid in Cyanid praktisch quantitativ erfolgt. Aus der erhaltenen Schmelze wird in üblicher, den gegebenen Bedingungen angepaßter Weise reines Cyanid gewonnen, welches in Form von Briketts mit 125—126% in Handel gelangt.

Unter den anderen Umwandlungsprodukten des Cyanamids spielt das Dicyandiamid eine besondere Rolle. Dieser Körper ist vollkommen neutral. Er verändert nicht, wie ich feststellen konnte, den Drehungswinkel von Weinsäure, er erweist sich auch neutral, untersucht nach der Indicatorenmethode. Demnach ist er in stärke, schwache Säuren zu binden, da er unter Einwirkung derselben in Dicyandiamidin übergeht, welches eine starke Base ist.

Dicyandiamid hat deshalb auch Anwendung als Zusatzstoff zu nitrokörperhaltigen Sprengstoffen gefunden, und zwar an Stelle von Ammoniumoxalat usw., dessen Wirkung es übertrifft. Als Zusatzstoff hat auch ein Ableitungsprodukt, das Nitrodicyandiamidin, Verwendung gefunden.

Andere Ableitungsprodukte des Cyanamids,

Harnstoff, Guanidin und dessen Salze, werden gleichfalls im Spandauer Werk technisch zum Teil unter Anwendung eigener Oxydationsmethoden hergestellt und finden die übliche Anwendung.

M. H.! Die Kalkstickstoffindustrie bietet in ihrer jetzigen Gestaltung das Bild eines technisch abgeschlossenen Gewerbes dar. Eine ganze Reihe von Forschern beschäftigt sich mit der Erkennung der Eigenschaften des Produktes und Vervollkommnung desselben sowie seiner Anwendbarkeit. Eine Reihe von Technikern ist unablässig tätig an der Auffindung der besten Produktionsbedingungen. Alle diese Arbeiten bewegen sich aber im Rahmen einer zwar jungen, aber in allen Einzelheiten technisch feststehenden Industrie und die bis jetzt erzielten Resultate lassen die Annahme als berechtigt erscheinen, daß die Kalkstickstoffindustrie, die in fast allen in Betracht kommenden Ländern Anwendung gefunden hat, berufen ist, ihre Aufgabe zu erfüllen und einen wesentlichen Anteil zur Lösung des so wichtigen Stickstoffproblems beizutragen.

Bestimmung der schwefligen Säure in den Gasen der Bleikammern.

Von Dr. F. RASCHIG.

(Vortrag, gehalten auf dem VII. internationalen Kongreß zu London.)

Bekanntlich bestimmt man den Gehalt von Röstgasen an schwefliger Säure außerordentlich schnell, bequem und genau mittels Jodlösung und Stärke als Indicator in dem Apparat von Reich, der in jeder Schwefelsäurefabrik in regelmäßigem Gebrauch steht. Leider aber kann man die Bleikammerngase mit seiner Hilfe nicht untersuchen. Der Grund dafür ist, daß der aus dem Jod durch die Einwirkung der schwefligen Säure gebildete Jodwasserstoff schon während der kurzen Zeit, welche die Bestimmung erfordert, durch die stets vorhandene salpetrige Säure wieder zu Jod oxydiert wird. Dieses frisch abgeschiedene Jod erfordert neue Mengen von schwefliger Säure, um reduziert zu werden; man verbraucht also bei Anwesenheit von salpetriger Säure ein größeres Gasvolumen, um eine bestimmte Jodlösung zu entfärben, als bei Abwesenheit; d. h., man findet den Gehalt der Gase an schwefliger Säure viel kleiner, als er in Wirklichkeit ist. Zu diesem Fehler der Methode kommt noch eine Unsicherheit, darin bestehend, daß das Ende der Titration nicht genau zu erkennen ist; denn die bereits entfärbte Jodlösung bläut immer wieder nach, ebenfalls infolge ihres Gehaltes an salpetriger Säure.

Eine einfache Methode, an jeder beliebigen Stelle des Kammer Systems den Gehalt der Gase an schwefliger Säure schnell zu bestimmen, ist aber ein Bedürfnis für den Schwefelsäurefabrikanten, der den Gang des Kammerprozesses ständig kontrollieren will. Ich habe mich daher bemüht, den Fehler, welcher der sonst so bequemen Methode von Reich anhaftet, aus der Welt zu schaffen. Dies gelingt auf Grund der Beobachtung, daß die gedachte Nachbläuung ausbleibt, wenn man durch Zusatz von Natriumacetat an Stelle der freien Mine-

ralssäure freie Essigsäure setzt. Dann wird aus der freien salpetrigen Säure Natriumnitrit, aus der schwefligen Säure Natriumsulfit; und diese beide wirken, wie das von Divers zuerst festgestellt wurde, nicht aufeinander ein.

Man fügt also zu der Füllung des Reichschen Apparats, die in der Regel aus 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, etwa 100 ccm Wasser und etwas Stärkelösung besteht, noch 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von essigsäurem Natrium und kann dann, indem man genau wie sonst verfährt, den Apparat an jeder Stelle der Bleikammer benutzen, um mit völliger Genauigkeit den Gehalt der Kammergase an schwefliger Säure festzustellen. Sorgt man dafür, daß keine Tröpfchen von Schwefelsäure mit den Kammergasen zur Jodlösung treten können, etwa, indem man die Gase durch ein Röhrchen mit Glaswolle streichen läßt, so kann man nachträglich auch noch ihren Gehalt an Nitrose feststellen. Denn alle salpetrige Säure wird in der essigsäuren Lösung ebenfalls festgehalten und setzt dabei ihr Äquivalent an Essigsäure in Freiheit, etwa vorhandene Untersalpetersäure verhält sich ebenso, indem sie sich dabei in salpetrige Säure und Salpetersäure spaltet, und das Stickoxyd schließlich geht in dem Augenblick, wo die schweflige Säure der Gase von Jod oxydiert wird, durch den stets vorhandenen Sauerstoff in ein Oxydationsprodukt über, das sich ebenfalls als salpetrige Säure auflöst. Man gibt also nach Bestimmung der schwefligen Säure einen Tropfen Phenolphthalein zur entfärbten Flüssigkeit und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge bis zur Rotfärbung. Von dem gefundenen Volumen sind 10 ccm für die Jodwasserstoffsäure aus den 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, ferner weitere 10 ccm für die entsprechende Menge Schwefelsäure, die nach der Gleichung $\text{SO}_2 + 2\text{J} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HJ} + \text{H}_2\text{SO}_4$ entstanden ist, in Abzug zu bringen, und alles, was man mehr verbraucht hat wie diese 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge zeigt Salpetersäure oder salpetrige Säure an.

Ganz genau ist diese Bestimmungsmethode der Nitrose freilich nicht, weil bei jeder Titration mit Phenolphthalein als Indicator die Kohlensäure der Luft stört und eigentlich durch Auskochen zu entfernen wäre. Das ist jedoch hier wegen der salpetrigen Säure, die beim Auskochen ebenfalls fortgeht, nicht angängig; und andere gegen Kohlensäure unempfindliche Indicatoren sind des Natriumacetats wegen nicht anwendbar. Auch ist zu bedenken, daß am Anfang des KammerSystems, wo der Gehalt der Gase an schwefliger Säure ein Vielfaches von dem an Nitrose ist, die Bestimmung der letzteren naturgemäß ungenau sein wird, weil zu ihrer Titration nur etwa 1–2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge nötig sein werden. Aber da der Nitrosegehalt der Kammergase zwischen Anfang und Ende der Kammer sich nur unwesentlich ändert, nämlich um die geringe Menge, die in der niederfallenden Schwefelsäure gelöst ist, oder die sonst wie verloren geht, so steht nichts im Wege, ihn am Ende des Systems zu bestimmen, wo sich das Verhältnis zugunsten der Nitrose verschiebt, wo man zur Entfärbung der angewandten 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung ein sehr großes Volumen Kammergase absaugen muß und daher auch viel Nitrose in den Reichschen Apparat bekommt.

Die neue und einfache Methode der Schwefligsäurebestimmung wird dem Praktiker vielleicht erwünschte Gelegenheit bieten, manche Fragen des Kammerbetriebes, denen man jetzt noch verständnislos gegenübersteht, zu beantworten, und manche Störung schneller zu erkennen und zu beheben. Eine Frage, die meines Erachtens für die Theorie und Praxis des Kammerbetriebes von erheblicher Bedeutung ist, hat damit schon ihre Antwort gefunden; ich meine die Frage, ob der Gloverturn außer seinen bekannten Funktionen des Denitrierens und Konzentrierens noch die dritte ausübt, große Mengen von schwefliger Säure in Schwefelsäure überzuführen, oder ob nicht. Früher achtete man auf diese letztgenannte Tätigkeit nicht, und erst Sorrel und später Lunge¹⁾ haben auf diese Seite deutlich hingewiesen. Oakden²⁾ hat sogar behauptet, daß sich 45% aller in einem System produzierten Säure im Glover bilde. Andererseits hat Vorster³⁾ berechnet, daß nur sehr wenig Säure im Glover neu entsteht, und auch Quincke⁴⁾ war geneigt, ihm zuzustimmen. Die Ansichten über diesen Punkt gehen also sehr auseinander; und das kann auch nicht wundernehmen, wenn man bedenkt, daß auf dem bisher betretenen Wege — tagelanges Messen oder Wägen der in dem Gloverturn eingeführten und der abgeführten Säure — zu einem genauen Ergebnis nicht zu kommen ist. Denn einmal fließt aus ihm ohnehin stets mehr Säure ab als zu, weil alles in den Röstgasen vorhandene Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure übergeht, andererseits ist in den Austrittsgasen des Glover bei ihrer oft sehr hohen Temperatur (bis 120°) zweifellos eine ziemliche Menge schon fertige Schwefelsäure enthalten, die erst in den Kammern niederfällt, obwohl sie schon vorher gebildet ist. Diese beiden Fehler können einander aufheben; der eine kann aber auch verschwindend klein, der andere sehr groß ausfallen, und jedenfalls werden sie jeden Schluß aus dem Messungsergebnis auf die Menge der im Glover entstandenen Schwefelsäure unsicher gestalten. Zu einem sicheren Schluß berechtigt nur die Bestimmung des Schwefligsäuregehaltes der Gase; denn alles, was die Eintrittsgase mehr an schwefliger Säure enthalten als die Austrittsgase, muß im Glover in Schwefelsäure übergegangen sein; und vor allen Dingen hat diese Bestimmung vor dem Messen der Säure voraus, daß sie keine tagelange Arbeit erfordert und dann höchstens ein Durchschnittsergebnis dieser ganzen Zeitperiode liefert, sondern, daß sie in wenigen Minuten beendet ist und fortwährend erlaubt, die Produktionskraft des Glover zu messen und in ihren Änderungen zu verfolgen.

Dr. Quincke hat die Freundlichkeit gehabt, an einem KammerSystem der Elberfelder Farnefabriken in Leverkusen solche Prüfungen anzustellen; es ergab sich, daß der Glover in einem Falle 16,9% und in einem anderen Falle 15,1% der gesamten Schwefelsäureproduktion des Systems herstellte. Das sind fast genau dieselben Zahlen, die Lunge als Ergebnis sorgfältiger Messungen angibt,

1) Handbuch der Schwefelsäurefabrikation 1903, 591ff.

2) J. Soc. Chem. Ind. 23, 218.

3) Dingler polyt. Journ. 213, 413.

4) Jahrbuch der Chemie 1905, 378.

und man kann es hierdurch wohl als feststehend erachten, daß rund ein Sechstel bis ein Siebentel aller in ein Kammersystem eingeführten schwefligen Säure schon im Glover in Schwefelsäure übergeführt wird. Auf den Kubikmeter Reaktionsraum bezogen, ist das eine ganz erstaunlich große Produktion, nämlich in den obigen Versuchen eine Verarbeitung von 33,2 bzw. 29,6 kg Schwefel in 24 Stunden, also 20- bis 30mal soviel, als bei intensivstem Betrieb in einer Bleikammer zu erzielen ist; und es werfen sich daher die Fragen auf:

Woher rührt diese große Produktionskraft des Glover, und kann man nicht ähnliche Verhältnisse auch für die anderen fünf Sechstel der schwefligen Säure schaffen, um so den ganzen Kammerprozeß auf einen recht kleinen Raum zusammenzudrängen?

Ich will die Antwort, welche ich mir auf diese Fragen denke, hier nur kurz andeuten: Die große Produktionskraft des Glover beruht einmal auf der hohen Temperatur, die in ihm herrscht. Jede chemische Reaktion wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt, und zwar, wie V a n ' t H o f f gezeigt hat, in der Regel so, daß eine Temperaturerhöhung von 10° ungefähr eine Verdoppelung der Geschwindigkeit, also auch eine Verdoppelung der Produktionsmenge bedeutet. Eine so hohe Reaktionstemperatur wie im Glover ist selbstverständlich nicht zu erzielen in den verdünnteren Gasen, wie sie im weiteren Verlauf des Kammerprozesses vorhanden sind. Daher muß unter allen Umständen die Menge der pro Kubikmeter Gasraum gebildeten Schwefelsäure mit der fortschreitenden Abkühlung abfallen.

Die Geschwindigkeit der Reaktion ist zweitens um so größer, je konzentrierter die aufeinander einwirkenden Gase sind. Auch hier ist es klar, daß der Glover, der stets die an schwefliger Säure reichsten Gase erhält, schon aus diesem Grunde mehr produzieren kann, als hinterher möglich ist.

Aber es kommt noch ein drittes Moment in Frage: Jede Reaktion hat ihre obere Temperaturgrenze, über die hinaus sie sich verlangsamt oder ganz ausbleibt. Es scheint, daß die Grenze beim Kammerprozeß ziemlich tief liegt, etwa zwischen 120 und 150° , und es ist klar, daß, wenn in der Reaktion so viel Wärme erzeugt wird, daß die Temperatur über diese Grenze hinaus zu steigen droht, Stillstand eintritt, solange bis dieses Übermaß an Temperatur durch Abkühlung irgendwie entfernt ist. Eine derartige Abkühlung haben wir nun im Gloverurm in schönster Weise, nämlich von innen heraus, durch seine Berieselung mit großen Mengen kalter Schwefelsäure, die nicht nur dadurch dem Turm Wärme entzieht, daß sie sich in ihm erwärmt, sondern auch noch dadurch, daß sie einen erheblichen Teil ihres Wassers verdampfen läßt. In dieser Abkühlung von innen heraus, auf deren Bedeutung L u n g e ⁵⁾ schon vor 20 Jahren hinwies, sehe ich den Hauptvorgang, den der Gloverurm als Schwefelsäureproduzent vor der Kammer hat, die ja im wesentlichen auf die Wärmeausstrahlung durch die Kammerwände angewiesen ist.

Eine solche Abkühlung von innen heraus sollte man — und hier schließe ich mich wieder an die von L u n g e im Jahre 1889 geäußerten Gesichts-

punkte an — nicht nur den starken Gasen des Gloverturms, sondern allen Gasen des Kammersystems zukommen lassen, und es scheint mir unausbleiblich, daß diese dann auf ganz wesentlich kürzerem Wege als bisher, zu Ende reagieren werden. Ob man diese Reaktion in Bleikammern sich vollziehen läßt, wo man dann an Stelle der Wassereinspritzung eine solche von Schwefelsäure einführen würde, oder aber in Rieseltürmen, die den Glovertürmen ähnlich wären, scheint mir ziemlich gleichgültig. Auf zwei Dinge müßte man aber dabei achten, die man, wie mir scheint, bisher nicht genügend berücksichtigt hat, wodurch die Mißerfolge, welche alle derartigen Vorschläge bisher gezeitigt haben, vielleicht zu erklären sind. Man muß nämlich erstens die Konzentration der Schwefelsäure, mit der man kühlen will, der Zusammensetzung der Gase anpassen. Die schwächeren Gase, die den Glover verlassen haben, darf man nicht mit 60° iger Schwefelsäure kühlen wollen, denn diese entzieht den Gasen ihr Wasser und macht sie damit reaktionsunfähig. Man muß vielmehr mit einer Säure kühlen, die schwächer als 50° ist, damit die abfließende Säure, die ja alle in der Reaktion entstehende Schwefelsäure aufnimmt, trotzdem nicht stärker als 50° abläuft. Eine Säure von etwa 48° B. dürfte das Richtige sein. Und zweitens sind die Mengen von Säure, die man gebraucht, um einen solchen Kühlprozeß wirklich durchzuführen, viel größer, als man je gewagt hat, anzuwenden. Wenn man bedenkt, daß die Menge Säure, welche jetzt in einer Durchschnittsfabrik täglich den Glover passiert, das Zwei- bis Dreifache der Tagesproduktion beträgt, und daß der durch sie hervorgerufene Kühleffekt doch nur dem sechsten oder siebenten Teil der schwefligen Säure erlaubt, in Schwefelsäure überzugehen, so wird man ungefähr das Richtige treffen, wenn man aufstellt, daß es, um die Schwefelsäureproduktion auf den kleinst möglichen Raum einzuschränken, nötig ist, täglich die Produktion von zwei bis drei Wochen zur Kühlung der Gase zu benutzen. Ein System, das täglich 15 000 kg Schwefelsäure liefert, würde also zu seiner Kühlung die Verstäubung oder Berieselung von täglich etwa 250 000 kg beanspruchen. Doch hört sich das schlimmer an, als es ist; denn man braucht natürlich diese 250 000 kg nicht auf Lager zu haben, sondern müßte nur ständig die aus der Kammer ablaufende warme Säure kühlen auf 48° B. verdünnen und dann wieder zur Kühlung verwenden, so daß nach je 24 Stunden 250 000 kg zirkuliert sind.

Von dem Ersatz der Wasserverstäubung durch Verstäubung von Schwefelsäure oder Berieselung damit, verspreche ich mir aber außer der Ersparnis an Kammerraum und Anlagekapital noch einen weiteren Vorteil, nämlich den der Ersparnis an Salpetersäure. Wir wissen jetzt sicher, daß die Salpeterverluste wenn nicht ganz, so doch zum großen Teil auf Bildung von Stickoxydul beruhen, welches als in der Kammer vollständig reaktionsloses Gas wertlos ist und am Ende der Kammer in die Luft entweicht. Das Bestreben der Schwefelsäurefabrikanten muß sein, die Stickoxydulbildung nach Möglichkeit zu verhindern. H e m p e l ⁶⁾ hat gezeigt, daß Stickoxydul dann in besonders großen Mengen gebildet wird, wenn die Kammergase viel Wasser

⁵⁾ Diese Z. 1889, 385ff.

⁶⁾ Z. t. Elektrochemie 1906. 600.

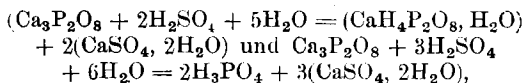
enthalten, eine Beobachtung, die mit meinen theoretischen Ansichten über den Chemismus der Schwefelsäurebildung in vollem Einklang steht. Auch in einer Kammer mit normalem Wassergehalt wird also Stickoxydulbildung an allen den Punkten einsetzen, wo verdünnte Schwefelsäure entsteht, und solche Punkte sind bei der Wasserverstäubung in jedem noch so kleinen Tröpfchen zu vermuten. Einspritzung von 48°iger Säure wird ein für allemal jede Möglichkeit, daß irgendwie in der Kammer sich Säure findet, die schwächer ist als 48°, abschneiden, und so auch jeder abnormen Stickoxydulbildung und damit den Salpeterverlusten entgegen arbeiten.

Die Entwicklung der chemischen Tätigkeit auf dem Gebiete der Superphosphatfabrikation.

Von Fabrikdirektor LUDWIG SCHUCHT,
Vienenburg.

(Vortrag, gehalten auf dem VII. internationalen Kongreß zu London.)

In der Superphosphatfabrikation, d. h. in der Umwandlung der unlöslichen Phosphorsäure der in Masse auftretenden natürlichen Phosphate in die wasserlösliche Form, hat die Chemie nicht gleich die Rolle gespielt wie heute. Die in jeder Hinsicht fortschreitende Entwicklung liefert aber den glänzenden Beweis dafür, wie befruchtend chemische Forschung und analytische Kontrolle wirken kann. Sie und die mit ihr verbundene Schwefelsäurefabrikation nehmen jetzt in der anorganischen Großindustrie die erste Stelle ein. Dankbar blickt der Düngerehemiker auf Justus v. Liebig, den Schöpfer der Agrikulturchemie und der Superphosphatindustrie, dessen Name mit goldenen Lettern in das Hauptbuch der letzteren eingetragen ist. Er empfahl 1840, die Wirksamkeit des schon früher hergestellten Knochenmehls durch Zusatz von Schwefelsäure zu erhöhen. Es handelt sich bei diesem „Aufschlusse“ in der Hauptsache um die Zersetzung des dreibasisch phosphorsauren Kalks in sauren phosphorsauren Kalk und in Phosphorsäure:



wobei der entstehende Gips, der einen gewissen Düngewert besitzt, das Skelett des Superphosphats bildet.

Die Befolgung dieses Vorschlages auch für andere sich anbietende Phosphate ist der Anstoß geworden zu der großartigen Entwicklung, welche die fabrikmäßige Herstellung künstlicher Düngemittel erfahren hat, sowie für den Aufschwung, welchen der intelligente Landwirtschaftsbetrieb durch Einführung der intensiven Kultur unter gleichzeitiger Verhütung der Gefahr einer Erschöpfung der Felder gewinnen konnte. Außer dem gebundenen Stickstoff und dem Kali ist die Phosphorsäure die für alle Pflanzen zum Wachstum unerläßliche Substanz. Die ständig zunehmende Erschöpfung des alten Kulturbodens an diesen Stoffen zwang den Landwirt zur Verwendung künstlichen Düngers.

Die Wirkung des Superphosphats erklärt sich folgendermaßen: Das dem Boden einverleibte Superphosphat wird durch die Bodenfeuchtigkeit und hauptsächlich durch den Regen zunächst gelöst und als Lösung im Boden in der Schicht der Wurzelentwicklung viel weiter und so gleichmäßig ausgebreitet, daß die Wurzelfasern direkt mit der Phosphorsäure, sei es als solcher oder in ihren wasserlöslichen Salzen, sei es in der im Boden gebildeten zweibasischen Form, in Berührung kommen. Eine so gleichmäßige Verteilung läßt sich durch die andern Phosphorsäuredüngemittel wie Knochenmehl und Thomasschlackenmehl, die anfänglich scheinbar Konkurrenzartikel für das Superphosphat, später Ergänzungsartikel wurden, auch in feinsten Mahlungen und durch noch so intensives Eineggen in den Boden nicht erreichen, und diese Verteilung bedingt in erster Linie das Übergewicht des Superphosphats über diese. Daher hat sich die Superphosphatfabrikation ihre Bedeutung erhalten bis heute.

Bekanntlich wurde der Gedanke Liebig's zur praktischen Ausnutzung zuerst von England aufgenommen, und zwar im Jahre 1841 durch den Landwirt Fleming in Barochan, der als erster „superphosphate of lime“ herstellte, und zwar aus Knochen, um dann später zur Verarbeitung heimischer Kopolithen überzugehen. Die Bezeichnung „Superphosphat“ ist von englischen Fabrikanten geprägt worden. Ihm folgten 1842 Proctor und Ryland in Bristol, 1843 J. B. Lawes in Deptford und 1846 J. Muspratt in Liverpool. Im Jahre 1862 wurden bereits 200 000 t Superphosphat produziert, heute sind es 850 000 t in rund 100 Fabriken, woraus der hohe Phosphorsäurebedarf im Mutterlande und seinen Kolonien ersichtlich ist.

1850 wurde die Superphosphatfabrikation in Deutschland eingeführt, und zwar ebenfalls durch einen Landwirt, durch Julius Kühn. Doch erst das Jahr 1853 ist als der eigentliche Beginn der deutschen Superphosphatfabrikation anzusehen. 1867 wurden nur 1000 t Superphosphat, 1872 schon 6850 t, 1883 400 000 t, 1893 600 000 t, 1900 800 000 t hergestellt und heute befinden sich 100 Superphosphatfabriken mit einer jährlichen Produktion von rund 1 250 000 t im Betriebe.

Andere Länder folgten nach, und es wurden im Jahre 1908 auf der Erde in nahezu 500 Fabriken rund 7,5 Millionen Tonnen Superphosphat fabriziert.

Um die Verbreitung der Liebig'schen Lehre haben sich die Agrikulturchemiker große Verdienste erworben; es entstanden die landwirtschaftlichen Versuchsstationen, die uns durch ihre an Liebig anknüpfenden Arbeiten den großen Konsum und damit die eigentliche Grundlage unserer Industrie verschafften. Die Engländer sind uns hierin bahnbrechend vorangegangen.

Alle Wandlungen, welche die Düngerfabrikation im Laufe ihres Bestehens durchgemacht, alle Verbesserungen, die sie mit dem Fortschreiten von Wissenschaft und Technik erfahren, das alles läßt sich in Kürze nicht wiedergeben. Es umfaßt ein Material, das Bände füllen würde, und es kann deshalb hier nur eine Skizze gegeben werden, wozu ich noch bemerke, daß in ihr speziell deutsche Verhältnisse berücksichtigt werden.

Versetzen wir uns in das Jahr 1853 zurück.