

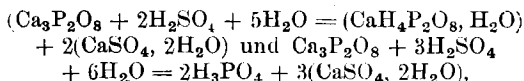
enthalten, eine Beobachtung, die mit meinen theoretischen Ansichten über den Chemismus der Schwefelsäurebildung in vollem Einklang steht. Auch in einer Kammer mit normalem Wassergehalt wird also Stickoxydulbildung an allen den Punkten einsetzen, wo verdünnte Schwefelsäure entsteht, und solche Punkte 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 darbietende 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.

Das Aufschließverfahren war damals ein ganz empirisches und der Fehler dieser primitiven Arbeit bestand darin, daß man stets dazu neigte, zuviel Schwefelsäure anzuwenden. Es galt ja, möglichst alle Phosphorsäure des Rohmaterials löslich zu machen, und da war es dem Fabrikanten — in diesem Stadium der Superphosphatfabrikation trat der Chemiker noch nicht hervor — ganz gleichgültig, ob die Phosphorsäure des dreibasisch phosphorsauren Kalks in sauren phosphorsauren Kalk oder in freie Phosphorsäure übergeführt wurde.

Die ersten fabrikmäßigen Aufschlüsse wurden in Deutschland mit Knochenkohlenabfällen in kleinen in die Erde eingemauerten offenen Gruben vorgenommen, in denen man das feine Rohmaterial und die Säure durch Kricken so lange durcheinander rührte, bis es nicht mehr ging. Den theoretischen Anschauungen der damaligen Zeit entsprechend, nahm man Säure von 60° Bé. und darüber, und durch den Überschuß daran bekam man eine klebrige, nicht brauchbare Masse, die entweder mit Torfmoß versetzt oder stark getrocknet werden mußte. Solche Superphosphate aus Bakerguano aus den Jahren 1862 und 1864 enthielten 18,6 und 22,4% freie Phosphorsäure und solche aus Knochenkohlenabfällen 11,7% freie und 0,5% gebundene lösliche Phosphorsäure bei 13,9% Gesamtphosphorsäure.

Ende der 60er Jahre wurden auf das den Praktikern auf Grund ihrer ersten Erfahrungen unglaubliche Gerücht hin, daß in England mit Kammersäure, bei den derzeitigen Rohmaterialien, ohne Trocknung ein viel besseres Produkt erzielt werde, Versuche mit größeren Mischquanten in größeren Gruben angestellt, die dann auch bei uns zeigten, daß die Kammersäure der 60er vorzuziehen ist. Man arbeitete von jetzt ab durch eine geregelte Säuregabe in der Hauptsache auf sauren phosphorsauren Kalk. Man nahm etwa gleiche Teile von Phosphat und Säure von 50–53° Bé. und ein Phosphat von einem bestimmten Phosphorsäuregehalt lieferte so ein Superphosphat mit annähernd halb so großem prozentischen Gehalte an wasserlöslicher Phosphorsäure. — Bei dieser Mischarbeit verdampfte verhältnismäßig viel Wasser, wodurch das Superphosphat in den meisten Fällen trocken genug wurde. Es wurde dann auf Lager gebracht und schließlich mit Hand gesiebt.

Mit den vorzüglichen Knochenphosphaten wie auch mit den Guanos ließ sich unsere Industrie wohl in der beschriebenen Weise betreiben, aber die dann importierten Mineralphosphate waren anderer Natur und brachten bald eine Änderung im Aufschließverfahren, wie wir sogleich hören werden; sie ließen sich eine willkürliche Behandlung nicht gefallen, sie wollten studiert und dann je nach ihrer Eigenart, überhaupt auch wissenschaftlich behandelt sein. Sie hatten eine ganz andere Struktur als die bisherigen Rohmaterialien und enthielten außerdem noch Bestandteile wie Eisenoxyd, Tonerde, Fluorcalcium und Silicate, auf die man vorher, weil sie meistens nur in geringen Mengen vorhanden waren, keine Rücksicht zu nehmen brauchte.

Von diesem Zeitpunkt ab wurde die Superphosphatfabrikation vor neue Aufgaben gestellt, man rief den Chemiker zur Hilfe.

Bisher hatte der Betrieb der Düngerfabrik —

hierunter verstand man immer die Superphosphatfabrik — nur etwa drei Monate im Jahre gedauert und sogen. Saison- oder Kampagnechemiker, wie man solche in Zuckerfabriken hat, fanden sich nicht dafür. Je größer aber die Nachfrage nach Superphosphat wurde, desto länger wurde die Betriebszeit ausgedehnt, und heute arbeitet man in intensiver Weise das ganze Jahr hindurch. Je mehr Fabriken entstanden, mit denen man in Konkurrenz geriet, und je größer die Auswahl von Phosphaten wurde, desto mehr machte sich das Bedürfnis nach ständiger chemischer Kontrolle innerhalb des Betriebes geltend, so daß vom Jahre 1880 ab — bei einzelnen Fabriken war es schon früher der Fall — jede einigermaßen geordnete Fabrik einen Chemiker anstellte, um die sich mehr und mehr anhäufenden Schwierigkeiten des Betriebes zu überwinden und durch rationelle Fabrikation die Verluste zu verringern. Galt es doch auch, die Rohmaterialien auf Grund der chemischen Analyse einzukaufen und die Produkte zu bewerten.

Es sei hier kurz angeführt, wie die verschiedenen hauptsächlichsten Phosphate auf den Markt kamen: 1841 Peruguano, 1860 Bakerguano (70% phosphors. Kalk im Durchschnitt), 1864 Lahnphosphorite (bis 65%), 1865 Maldengano (80%) und spanisches Phosphat (bis 80%), 1868 Carolinaphosphat (60%), 1870 Mejillonesguano (70%), 1871 Knochenasche (bis 80%), 1878 Canadaapatit (77%) und Curacaophosphat (88%), 1881 Arubaphosphat (79%), 1886 Sommephosphat (67%), 1892 Floridaphosphat (77%), 1895 Tunis- und Algierphosphat (bis 66%), ferner Tennesseeephosphat (bis 80%), 1899 Gafsa-phosphat (60%), 1900 Christmasphosphat (85%), 1903 Ozeanphosphat (85%) und 1908 Nauruphosphat (85%). Zurzeit sind hauptsächlich die afrikanischen Phosphate, ferner Floridaphosphate, sowie Christmas-, Ozean- und Nauruphosphat auf dem Markte; erstere geben ein Superphosphat mit 14–16% w. l.  $P_2O_5$ , Floridaphosphate ein solches mit 17–19% und die letzteren ein solches mit 19–20% w. l.  $P_2O_5$ .

Die Aufschließung wird heute nach wissenschaftlicher Berechnung bewirkt, und zwar dadurch, daß von jedem Rohmaterial eine Generalanalyse sämtlicher Bestandteile angefertigt und danach der Säurezusatz unter Berücksichtigung eines entsprechenden Überschusses bemessen wird. Man erhält dadurch einen Fingerzeig zum Anstellen der praktischen Versuche, die sich dann hauptsächlich auf die Ermittlung der Säurestärke — bei Mineralphosphaten erhöhte sie sich bis auf 55° Bé. — erstrecken, wodurch ein Mißlingen der Aufschlüsse so gut wie ausgeschlossen ist. Über die erforderliche Säurestärke entscheidet weniger die chemische als die physikalische Beschaffenheit des Phosphats. Man schließt jetzt bis zu 0,5% unlöslicher Phosphorsäure auf. Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß man in Hinsicht auf den kohlensauren Kalk streng zwischen Phosphaten einheitlichen Charakters und solchen, welche aus mechanischen Gemischen mit kohlensaurem Kalk (Calcit, Kreide) bestehen, unterscheiden muß.

Es darf beim Aufschluß nicht übersehen werden, daß das Phosphat in geeigneter Beschaffenheit zur Verarbeitung kommen muß. Die Phosphatmüllerei ist lange stiefmütterlich behandelt worden, die

Mühlen wurden anderen Industrien entliehen, ohne daß man sich über die Zweckmäßigkeit ihrer Verwendung zum Mahlen von Phosphaten gründlich Rechenschaft ablegte. Erst als man auf Unterschiede im Verhalten der Mehle von verschiedenen Mühlen beim Aufschluß stieß, wurde man darauf aufmerksam und begann das Phosphatmehl und damit die Eigenart der einzelnen Mühlen zu studieren. Man kam z. B. zu dem Ergebnisse, daß gewisse, der Zementindustrie entnommene Mühlen ein viel zu staubreiches Mehl lieferten, welches für den Aufschluß nicht geeignet war. Ein übermäßiger Staubgehalt läßt nämlich die Mischung von Phosphat und Säure zu schnell erstarren und wirkt dadurch einem völligen Aufschlusse entgegen (Bildung von Klümpchen). Das beste Mehl für den Aufschluß ist ein solches, welches aus feinen Körnchen (mit bis 0,3 mm Durchmesser, besteht und nur wenig Staub (unter 0,1 mm Durchmesser) enthält. Durch geeignete Siebe in den Mühlen läßt sich neben einer größeren Ausbeute auch die körnige Beschaffenheit des Mehls erreichen. Die körnige Struktur des Phosphatmehls hat zudem den Vorteil, daß die Reaktion, zumal bei Anwendung von kalter Säure, verzögert wird und nicht schon im Mischkessel erfolgt.

Die vorhin erwähnte Mischarbeit in Gruben, in denen die Mischungen durch die Außenluft eine nachteilig wirkende Abkühlung erfuhren, wurden durch Mischmaschinen der verschiedensten Konstruktionen ersetzt, und zwar zuerst in England.

Wir können für die exakte Aufschließarbeit zu Superphosphat nur die periodisch arbeitenden Mischmaschinen verwenden, nicht die kontinuierlich arbeitenden, die sich jedoch zur Herstellung von „citratlöslicher Phosphorsäure“ eignen, welche bei uns aber nicht bewertet wird.

Mitte der 90er Jahre war man am erwähnten Mischkessel angelangt, der den besten Mischapparat für den Phosphataufschluß darstellt. Die Art der Mischung ist von Einfluß auf die Güte des Superphosphats. In diesen Mischkesseln erfolgt die Mischung von Phosphat und Säure besser und billiger, und sie schaffen durch Anfügung von geschlossenen Kammern von je etwa 50 cbm Füllraum Gelegenheit, höhere Reaktionstemperaturen zu erzielen und die sauren Aufschlußgase abzuweisen. Man errichtete Kondensations- und Absorptionsanlagen für die Fluorgase und schützte somit die Umgebung vor Belästigungen und Schädigungen.

Der aus dem Mischkessel in die Aufschlußkammer abgelassene dünne Brei — Phosphatmehl und Säure — kommt infolge der hier eintretenden Reaktionen durch Gasentwicklung ins Schäumen und ins scheinbare Kochen, er steigt und wirft Blasen und die Temperatur erhöht sich bis 120°. Wertvoll ist hier der kohlen saure Kalk als verhältnismäßig schwer, nur in der Wärme zersetzbares Calciumcarbonphosphat. Dann beruhigt sich die Masse und die Erstarrung des Breis beginnt schon nach einer viertel bis einer Stunde, um nach zwei bis drei Stunden beendet zu sein. Durch die Gasbildung wird die Ware porös wie das „Brot im Backofen“.

Hiernach wird das „Superphosphat“ zur weiteren Verarbeitung aus der Kammer entfernt. Es

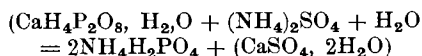
geschah dies bis vor etwa zwei Jahren unter Schwierigkeiten und Gefahren mit der Hand; jetzt erfolgt die Entleerung auf mechanischem Wege leicht und gefahrlos.

Die Ansprüche des Landwirts an die mechanische Beschaffenheit des Superphosphats stiegen von Jahr zu Jahr, und wenn er „maschinenstreu“ vorschreibt, so ist darunter neben der Trockenheit auch noch die Feinheit zu verstehen. Anfänglich glaubte der Fabrikant, daß die Maschinenstreubarkeit des Superphosphats durch den Wassergehalt beeinflusst würde, und er ging deshalb dazu über, sein Superphosphat zu darren, d. h. den Wassergehalt desselben von etwa 15% auf etwa 10% zu vermindern. Die auf den Darren verschiedenster Konstruktionen getrocknete Ware genügte wohl allen Ansprüchen in Hinsicht auf die physikalische Beschaffenheit, aber die Dararbeit erwies sich als unrationell und wird jetzt nur noch dann herangezogen, wenn außergewöhnlich hochprozentiges Superphosphat zu beschaffen ist.

Der Umstand, daß gedarrtes Mineralsuperphosphat die Säcke rasch zerstörte, wofür man zuerst keine Erklärung hatte, führte darauf, daß man die „freie Säure“ näher studierte. Es stellte sich heraus, daß sie bei reichlicher Menge im konzentrierten Zustande das Sackmaterial angreift, und daß sie es hauptsächlich ist, die dem Superphosphat eine feuchte Beschaffenheit verleiht. Dr. Klippert griff 1896 die Idee der „Silesia“ auf, um in maschineller Weise die Abstumpfung der freien Säure mit 2—3% eines leicht zersetzbaren Phosphats vom Gewicht des Superphosphats (entleimtes Knochenmehl, Algierphosphat in feinsten Mahlung) mit Hilfe der eigens hierzu konstruierten sogen. Krümelmaschine durchzuführen. Es zeigte sich dabei, daß man unbeschadet der Aufschließung den hohen Gehalt der freien Säure dadurch wesentlich herabdrücken und so einem Superphosphat eine Trockenheit verleihen konnte, welche alle berechtigten Ansprüche erfüllt. Die Zerkleinerung des Superphosphats geschieht am besten durch die Schabemaschine — früher war es der Desintegrator —, doch hat jede Fabrik ihre besondere Arbeitsweise. Die meisten Superphosphate lassen sich heiß verarbeiten, aber sie werden, wenn man sie in diesem und noch dazu in feinem Zustande auf Lager bringt, durch den Druck im hohen Haufen schnell fest und hart, so daß sie so nicht versandfähig sind. Man arbeitet fast durchweg in der Weise, daß man das heiße Superphosphat vor seiner weiteren mechanischen Verarbeitung abkühlt. Nach der Zerkleinerung und Siebung kommt die Ware fertig auf Lager, wo sie nun nicht mehr hart wird und versandfähig bleibt. — Ich vergleiche auch in Beziehung auf die Zerkleinerung heißes Superphosphat mit heißem Brote. — Mit zunehmender Trockenheit und abnehmender Temperatur des Superphosphats konnte man dasselbe von einer Lagerhöhe von etwa 2 m ohne Nachteil für dieses bis auf eine solche von 6 m und darüber bringen, wodurch an Platz gespart wird. Es treten ferner die so gefürchteten Rückgangerscheinungen, selbst bei langem Lager, nicht so leicht auf, als wenn die Ware heiß und dicht lagert. Ich komme hierauf noch zurück.

Vom Peruguano, der die Pflanzennährstoffe Phosphorsäure, Stickstoff und Kali enthält, kam

man auf die Herstellung von Spezialdüngern, von denen vor allem die Ammoniaksuperphosphate zu nennen sind, die zurzeit in der Düngerfabrikation einen breiten Raum einnimmt. Sie war nicht einfacher Art, denn man bekam es im Lager einmal mit Erhärtungen chemischer Art zu tun:



dann mit Erscheinungen des Feuchtwerdens hochprozentiger Sorten. Es ist auch hier das Verdienst des Chemikers, die Ursachen richtig erkannt und die Fabrikation in geeignete Bahnen gelenkt zu haben. Außerdem gibt es noch Mischungen von Superphosphat mit Salpeter und Kaliumsalzen. Das Mischen mit Hand wurde Spezialmaschinen überwiesen, von denen hauptsächlich die von Dr. R a p s - Stolberg zu nennen ist.

Mit der Fabrikation des Superphosphats allein war es aber für den Chemiker nicht getan. Es kam für ihn noch hinzu, hochprozentige Superphosphate herzustellen, einmal durch die Fabrikation des Doppelsuperphosphats, d. h. durch die Extraktion unreiner, für die Superphosphatfabrikation untauglicher Phosphate und den Aufschluß reinen Phosphats mit der erhaltenen und konzentrierten Phosphorsäure (Ware mit 40—45% w. l.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), dann durch das sogen. Anreicherungsverfahren, d. h. durch Auslaugung übersäuerten Superphosphats und Aufschluß von Phosphat mit der freien Säure dieser Lösung (Ware mit 20—22% w. l.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Es sei hier noch bemerkt, daß zurzeit das Aufschließen und Zitratlöslichmachen sonst nicht oder nur schlecht verwertbarer Rohphosphate auf trockenem Wege eine fleißige Bearbeitung findet.

Weiter hat sich der Chemiker noch mit der Gewinnung der beim Aufschließen der Mineralphosphate entstehenden Fluorsiliciumgase zu befassen, um hieraus Kieselflußsäure und dann hauptsächlich Kieselfluornatrium herzustellen.

Auf alle diese Sachen näher einzugehen, verbietet die beschränkte Zeit.

Die Aufgaben, die einem chemischen Leiter einer Düngerfabrik gestellt werden, liegen gleichmäßig auf chemischem wie auf technischem Gebiete, wie es eben eine jede modern eingerichtete Fabrik naturgemäß mit sich bringt. Wie es im Laufe der Jahre in technischer Beziehung anders geworden ist, darüber berichtete Dr. Kl i p p e r t 1905 in seinem Berliner Vortrage: „Über die Entwicklung der Technik in der Düngerindustrie vom Anfang bis auf die heutige Zeit.“

Suchen wir nun den Düngerchemiker in seinem Laboratorium auf.

Seine Hauptarbeit bestand anfänglich in der Ausbildung der Analysenmethoden für rohe und fertige Waren. Er hatte, da er spezielle Methoden hierfür nicht vorfand, solche den Bedürfnissen entsprechend teils neu zu bearbeiten, teils neu zu schaffen. Es war dies gar nicht so einfach, da die Methoden bei hinreichender Genauigkeit rasch zum Ziele führen mußten. Die Folge davon war die Anbahnung einheitlicher Methoden und 1903 die Herbeiführung internationaler Analysenmethoden, was von großer Wichtigkeit ist. F r e s e n i u s war 1861 der erste, welcher eine „Analyse der Düngerarten“ schrieb; ihm folgte 1874 u. a. A. R ü m p l e r mit:

„Die in der Düngerfabrikation und bei Handelschemikern gebräuchlichen analytischen Methoden“, und 1876 C. S c h u m a n n mit seiner „Anleitung zur Untersuchung der künstlichen Düngemittel und ihrer Rohstoffe.“ 1881 wurde in Halle a. S. von Chemikern landwirtschaftlicher Versuchstationen Handelslaboratorien und Düngerfabriken gemeinsam über die Düngeruntersuchungsmethode beraten.

Das Innehalten der übernommenen Garantien für die einzelnen Düngersorten, d. h. der in diesen enthaltenen Prozente an Phosphorsäure, Stickstoff und Kali hat dazu geführt, daß zwischen den maßgebenden Chemikern der Düngerfabriken, als „Analytisch-technische Kommission des Vereins deutscher Dünger-Fabrikanten“ und den Vertretern der landwirtschaftlichen Versuchstationen fortgesetzt die Ausbildung analytischer Methoden im Auge behalten wurde.

Die Versuchsstationen wie die Düngerfabrikanten gaben „Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel“ heraus. Die Fabrik- und Kontrollechemiker haben sich bei ihren Untersuchungen unter allen Umständen an vereinbarte Methoden zu halten, denn eine Einheitlichkeit ist nötig, um die bei verschiedenen Bestimmungsweisen unausbleiblichen Differenzen auf ein möglichst kleines Maß zu reduzieren und um Fabrikant und Landwirt vor Schaden zu bewahren.

Die Tätigkeit des Chemikers im Laboratorium erstreckt sich, wie wir schon wissen, in der Hauptsache auf die Generalanalyse der Phosphate, dann auf die Kontrolle der Aufschlußprodukte und Mischungen und ferner auf die Lagerkontrolle und auf die ausgehende Versandware. Es können hier nicht alle Methoden Erwähnung finden, die eine Verbesserung erfuhren; ich führe nur die Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten an, die im Laufe der Jahre verschiedene Abänderungen erhalten hat. Diese Methode soll nun auf diesem Kongresse einheitlich gestaltet werden, denn die Phosphorsäurebefunde in Phosphaten differierten bisher in gleichen Mustern bei deutschen und ausländischen Chemikern bis zu 1% und darüber. Hervorragende Chemiker der ganzen Welt haben sich an den Vorarbeiten hierfür beteiligt, und ein glückliches Gelingen ist zu erwarten.

Titrimetrische Bestimmungsweisen, die für Betriebszwecke große Bedeutung haben, sind hierfür nicht in Aufnahme gekommen, wenn man von einigen absehen will, die zeitweise benutzt wurden. Eisenoxyd und Tonerde werden jetzt nach der korrekten Alkoholmethode von G l a s e r - J o n e s bestimmt. — Für die Trennung der Kieselsäure von Fluor wurde eine neue Methode ausgearbeitet. — Für das Superphosphat erhielten wir eine neue genaue Wasserbestimmungsmethode, und es wurden die titrimetrischen Methoden zur Bestimmung der freien Säure und der wasserlöslichen Phosphorsäure überhaupt vervollkommen.

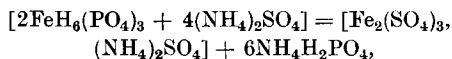
Es sind aber nicht nur Phosphate und Superphosphate nebst ihren Mischungen mit Ammoniak- und Salpeterstickstoff und Kali, wie auch in einigen Fällen mit organischem Stickstoff zu untersuchen, sondern auch Knochenmehl und Thomasmehl, hauptsächlich auf Citrat- bzw. Citronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure, was besonders schwie-

rig war, da diese Bestimmung immer noch auf empirischer Grundlage beruht. Ferner sind noch die Nebenprodukte der Superphosphatfabrikation: Kieselflußsäure und Kieselfluornatrium zu analysieren. — Alle diese Arbeiten verlangen ein geschultes Chemikerpersonal in den Fabriklaboratorien.

Überall zeigt sich das Streben nach Vervollkommnung. Es wird so genau analysiert, wie fast in wissenschaftlichen Laboratorien; wir sind imstande, die wasserlösliche Phosphorsäure im Superphosphat auf 0,1% und den Stickstoff auf 0,05% zu bestimmen. Es ist dies sehr anzuerkennen, da bei der Massenproduktion kolossale Werte auf dem Spiele stehen. Die Verantwortung des Düngerehemikers ist groß.

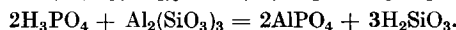
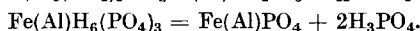
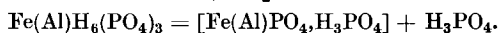
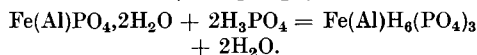
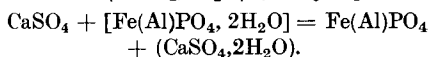
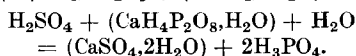
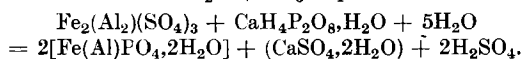
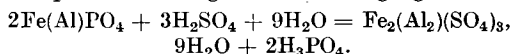
Die analytische Tätigkeit des Chemikers brachte es mit sich, daß die Resultate seiner im Laboratorium gemachten Studien auf den Betrieb zurückwirkten. Von den vielen Problemen, welche dem Düngerehemiker im Betriebe entgegentreten, will ich nur auf die Darr- und Rückgangsfrage näher eingehen.

Zur Zeit des Darrens der Superphosphate stellen sich Rückgangserscheinungen ein. Der Chemiker erkannte hier bald die Ursachen und fand die geeigneten Temperaturen heraus, die das Superphosphat vertragen konnte, ohne Verluste an löslich gemachter Phosphorsäure zu erleiden. War doch inzwischen die Zusammensetzung der Superphosphate infolge Verwendung von Mineralphosphaten der verschiedensten Art eine andere und wechselnde geworden, indem man es jetzt mit Eisenoxyd und Tonerde, den Feinden der wasserlöslichen Phosphorsäure, zu tun bekam. Man erkannte, daß, je mehr das Phosphat davon enthielt, es um so schwieriger war, dasselbe rentabel zu verarbeiten, und es blieb dem Chemiker überlassen, hierfür die Grenzen wie die Aufschlußweise zu bestimmen. Die „freie Säure“ spielte von nun an eine Rolle, indem sie den Rückgang, wenn auch nur bis zu einem gewissen Grade, verhindert. Sie muß immer in einer gewissen Menge vorhanden sein und ergibt sich auch schon von selbst durch die Aufschlußverhältnisse; so enthält ein richtig aufgeschlossenes frisches Floridasuperphosphat rund 7% freie  $P_2O_5$ , Algiersuperphosphat 6%. Beim Abstumpfungsv erfahren geht die „freie Säure“ im Lager zurück. Es hat sich gezeigt, daß ungefähr die doppelte Menge freier Säure im Superphosphat bestehen bleiben muß als der Gehalt des Phosphats an Sesquioxiden beträgt. Auch im Superphosphatlager zeigten sich Rückgangserscheinungen und je nach den Verhältnissen konnten bis 2% wasserlösliche Phosphorsäure unlöslich werden. Die Rückgangsverhältnisse wurden zuerst am eisenreichen Lahnphosphorit studiert, aber erst vor wenigen Jahren war man so weit, sie ganz erkannt zu haben und Mittel und Wege zu finden, den Rückgang zu mildern oder gar zu verhindern, z. B. durch Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak;



Eintritt eines Gleichgewichtszustandes zwischen dem Doppelsalze: Eisenammoniakalaun und saurem phosphorsauren Ammoniak). — Hier war es die Analytisch-technische Kommission des Vereins deutscher Dünger-Fabrikanten, die Klä-

rung gebracht hat. Wir sind jetzt in der Lage, zu beurteilen, ob ein Superphosphat zurückgeht, wie weit es ungefähr zurückgehen kann, und welche Bedingungen diesen Prozeß beschleunigen und verzögern. Im allgemeinen kann man sagen, daß Phosphate mit weniger als 3% Sesquioxiden sich zum Aufschluß eignen, wenn sie als phosphorsaure Verbindungen vorhanden sind. Kieselsaure Tonerde ist direkt schädlich, da sie, beim Aufschluß nicht zersetzt, nachträglich wasserlösliche Phosphorsäure bindet. In physikalischer Hinsicht sind es die Druck- und Temperaturverhältnisse im Haufen: je größer der Druck und je höher die Temperatur, desto größer der Rückgang.



Auch die wissenschaftliche Seite wurde nicht vernachlässigt. So lehrten Untersuchungen, daß es Superphosphat ohne freie Säure nicht gibt; es finden sich in einem mit einer ungenügenden Menge Schwefelsäure aufgeschlossenen Superphosphat alle Formen der Phosphorsäure nebeneinander vor:  $Ca_3P_2O_8$ ,  $CaHPO_4$ ,  $CaH_4P_2O_8$  bzw.  $Fe(Al)H_6(PO_4)_3$  und  $H_3PO_4$ , indem ein Gleichgewichtszustand eintritt, eine Trägheit der reagierenden Körper, infolgedessen die bekannten Aufschlußreaktionen in der Praxis nebeneinander verlaufen.

Weiter arbeitete nun über die Löslichkeit „von Rohphosphaten in Säuren“, über die „Porosität der Phosphate“, über die „Extraktion der Superphosphate.“ Ferner untersuchte man die Phosphate mikroskopisch, wodurch man ihr Gefüge erkannte und manchen Fingerzeig für ihre Verarbeitung erhielt. Was die Porosität anbelangt, so hat es sich herausgestellt, daß die frühere Anschauung, eine größere Porosität ermögliche einen vollkommeneren Aufschluß, falsch ist. Ich verweise auf meine bezüglichen Arbeiten.

Man ersieht hieraus, wie es der Chemiker verstanden hat, die Superphosphatfabrikation zu einer durch chemische Gesetze geregelten systematischen Fabrikationsmethode emporzuheben. Wie würde sich der alte Düngerehemiker umsehen, wenn er die moderne Düngerehemiker betreten würde: er würde sie nicht wiedererkennen. Wer jemals selbst früher an der Grube gestanden hat, in welcher der Aufschlußprozeß vor sich ging und jetzt die neue Aufschlußanlage mit den Kondensationen der geführten Fluorgase, sowie die mechanische Kammerentleerung sieht, der kann den Fortschritt schon hier erkennen.

Während man vor einigen Jahren noch glaubte, es ginge mit den Phosphaten zu Ende, so zeigte es

sich, daß wir noch über große Vorkommen verfügen. Ich erwähne vom Ozeanphosphat, daß dessen Lager auf 50 Millionen Tonnen berechnet ist, daß das Nauruphosphat bei einer jährlichen Ausfuhr von 250 000 t rund 200 Jahre lang geliefert werden kann und schließlich, daß das Lager des Angaurphosphats 2,5 Millionen Tonnen betragen soll. Südkarolina soll noch 3 Millionen Tonnen Phosphate liefern können, Florida 15 Millionen, Tennessee 43 Millionen, Idaho, Utah und Wyoming 100 Millionen. Die Mächtigkeit der Tunisphosphate ist so gewaltig, daß nach hundertjährigem Abbau noch Dreiviertel unangegriffen sein wird. — Es gibt also keinen Mangel an Phosphaten.

Ein großes Verdienst um unsere Düngerindustrie kommt Herrn Dr. M. Ullmann, dem Vorsteher der agrikulturchemischen Versuchsstation des Vereins deutscher Düngerfabrikanten in Hamburg zu. Er sah von hoher Warte herab, was unserer Industrie dienlich war und förderte sie wie keiner zuvor. Seine vornehmste Arbeit war es mit, einheitliche Analysemethoden zu schaffen. Seine 1905 herausgegebene Festschrift: „Die deutsche chemische Düngerindustrie“, dürfte allen bekannt sein.

Ich bin am Ende meiner Ausführungen. Die Kongresse für angewandte Chemie dienen sowohl der Bekanntgabe von Spezialforschungen im Kreise der Fachgelehrten, als auch dazu, dem großen Publikum zum Bewußtsein zu bringen, nach wie zahlreichen Richtungen hin die chemische Wissenschaft befruchtend auf Industrie und Handel und die ganze wirtschaftliche Entwicklung der Völker wirkt. Wie vielseitig die Erzeugnisse dieser chemischen Spezialzweige sind, das zeigt die Einteilung auf diesem Kongresse in 11 Sektionen und ein Blick in die diesen Sektionen überwiesenen Arbeitsgebiete.

Während nun ein Teil der Erzeugnisse der chemischen Industrie vornehmlich dem Gefühl für Schönheit und den Bedürfnissen der Kunst entspricht — ich verweise in dieser Beziehung auf die stetig wachsenden Fortschritte und Leistungen der Farbenindustrie —, während ferner andere chemische Erzeugnisse und Präparate dazu dienen, die Gesundheitslage der Völker zu heben und zu bessern, so dient doch die von mir geschilderte Tätigkeit des Chemikers in der Düngerindustrie einem Zwecke, der als der wichtigste anzusprechen sein dürfte. Die Ernährung der Menschheit ist doch schließlich das Problem, an dessen Lösung die chemische Düngerindustrie ganz hervorragend beteiligt ist. Wenn die Landwirtschaft der ganzen Welt durch intensive Bewirtschaftung des Bodens fortgesetzt bemüht ist, dem Bedürfnisse der Völker und Staaten nach ihren stetig wachsenden Bevölkerungsziffern nach Nahrung durch immer reichere Ernten zu entsprechen, so gewährt die chemische Düngerindustrie dem Ackerbauer die Waffen, um den Kampf gegen Unfruchtbarkeit der Felder, gegen Mißwachs und Pflanzendegeneration mit Erfolg zu bestehen: Üppig grüne Wiesen und Weiden, goldig schimmernde Felder mit schweren Ähren, dem Landmanne zum Lohn, den Völkern zum Wohl.

## Die Bestimmung von Jod in Jodoform und Thymoljodid<sup>1)</sup>.

Von E. H. GANE und W. H. WEBSTER.

(Eingeg. d. 6./3. 1909.)

(Schluß von Seite 1061.)

### Prüfung auf anorganisches Jod.

Wie ein Studium der in der Tabelle aufgezeichneten Resultate zeigen wird, war ein Teil des Jods in den untersuchten Substanzen nicht in organischer Bindung vorhanden. Die Bestimmung dieses Teiles bot einige Schwierigkeiten in Anbetracht der lockeren Bindung, in der sich ein Teil dieses Jods befand. Schließlich wurde folgende Methode als die zweckmäßigste gewählt:

Man bringt in einen Kolben 2 g Thymoljodid, 20 ccm Schwefelkohlenstoff und 100 ccm Wasser und schüttelt kräftig von Zeit zu Zeit während 30 Minuten. 75 ccm der wässrigen Lösung filtriert man durch ein doppeltes Filter, läßt sie in einen Scheidetrichter laufen und wäscht dessen Inhalt mit zweimal 15 ccm Schwefelkohlenstoff, um Spuren von Jod, Thymol usw. zu entfernen. Dann fügt man 20 ccm desselben Lösungsmittels hinzu und bestimmt das wie zuvor in Freiheit gesetzte Jod in üblicher Weise.

Unsere Resultate geben wir in der Kolumne „Anorganisches Jod“ wieder.  
Der Gehalt an Ätherunlöslichem.

Bei der Bestimmung des Ätherunlöslichen im Thymoljodid ist es notwendig, das Mengenverhältnis des zu verwendenden Äthers festzusetzen. Der Grund hierfür wird ersichtlich, wenn wir bedenken, daß der Äther der U. S. P. ein schwankendes Gemisch von Äthyläther, Alkohol und Wasser darstellt, und daß die letzten beiden Bestandteile derartige Verunreinigungen, wie Jodkalium und Chlorcalcium, je nach der Menge des angewandten Äthers, als Ätherlösliches extrahieren. Der Vorschlag Prescotts, 160 T. Äther auf 1 T. Thymoljodid zu verwenden, mag annähernd zutreffende Resultate geben, wenn es sich um Substanzen mit 10 bis 70% Ätherunlöslichem handelt. Bei den neueren Produkten dagegen, deren Gehalt an Ätherunlöslichem auf höchstens 4% zu veranschlagen ist, würde die Befolgung dieser Vorschrift beträchtliche Irrtümer verursachen. Wir sahen das Verhältnis 1:20 als ausreichend an, um alle ätherlöslichen, färbenden Bestandteile, sowie bestimmt alles Thymoljodid in Lösung zu bringen. Übereinstimmende Resultate, und zwar von verschiedenen Analytikern, wurden erhalten bei strenger Inngehalten folgender Vorschriften:

Man fällt 2 g Thymoljodid in ein tariertes Becherglas ohne Ausguß von 20 ccm Inhalt, fügt 10 ccm officinellen Äther hinzu und rührt mit einem dünnen Glasstab. Dann läßt man den mit Uhrglas bedeckten Becher 15 Minuten stehen und gießt die ätherische Lösung vorsichtig ab. Das Gleiche wiederholt man mit drei weiteren Portionen Äther von je 10 ccm. Beim Abgießen der letzten beiden Portionen muß man den Becher langsam schwenken,

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten in der pharmazeutischen Fachgruppe des Bezirksvereins Neu-York.