

petersäure enthält, die aber, was besonders wichtig ist, frei von Jod ist, welch letzteres Element sonst schwer aus der Säure entfernt werden kann. Es ist nun allerdings mit Schwierigkeiten verbunden, stets die richtigen Zeitpunkte innezuhalten, um ein Produkt von der gewünschten Reinheit zu erhalten, besonders, was den Gehalt an Jod anbelangt. Es wird daher auch in den meisten Fällen der folgende Weg vorgezogen, um chemisch reine Salpetersäure zu erhalten. Man unterwirft den oben erwähnten Teil der aus Zylindern erzeugten Säure einer nochmaligen Destillation. Ein solches Destillat entspricht dann nach einer einfachen Nachbehandlung allen gewünschten Anforderungen. Diese zweite Destillation geschieht in einem kleinen Platinkegels, der die Form der schon erwähnten Deplacekessels besitzt. An dem einen Ende desselben befindet sich ein trichterförmiger Einlauf, durch den die zu destillierende Säure in das Innere des Kegels selbst gelangt. Unterhalb des Kegels befindet sich eine Feuerung, durch deren Wärme ein Teil der im Innern durchfließenden Säure dampfförnig wird. Diese tritt durch einen Dom in der Mitte des Kegels aus; in diesem Dome, ebenfalls aus Platin, liegt ein Platinsieb und hierauf Glasperlen oder Glasscherben, um ein Überspritzen des Kegelinhaltes zu verhindern; die dampfförmige Salpetersäure tritt dann durch ein weiteres Platinrohr, das an dem Dome mittels eingeschliffenem Flansch befestigt ist und durch eine Gegenstromkühlung abgekühlt wird, ein und schlägt sich tropfbar flüssig in demselben nieder. Am Ende dieses Platinrohres fließt alsdann die Säure durch ein kleines, senkrecht daran angelötes Röhrchen und angesetztem Glasrohr sofort in die Flasche, in der die Säure zum Versand gelangt. Der Rest der nicht destillierten Säure fließt unmittelbar aus dem Platinkegel selbst ab und enthält noch die Verunreinigungen, die in dem Ausgangsmaterial vorhanden sein sollten. Auch diese Säure wird in einem Platinrohr, wie vorhin beschrieben, gekühlt und muß zu anderer Verwendung weiter gegeben werden.

Wird durch die dest. Säure nun noch filtriert, reine Luft geblasen, so entweichen hierdurch die letzten Spuren von Chlor und Untersalpetersäure. Man leitet nun den ganzen Destillationsprozeß so, daß eine Destillatsäure von 41—42° Bé. resultiert, in welcher Form sie in den Handel geht. Die aus dem Kegel auslaufende Säure hat für gewöhnlich eine Stärke von ca. 43° Bé. Was die Kosten an Kohle und Löhnen anbetrifft, so betragen dieselben im Durchschnitt für 100 kg chemisch reine Säure von 41° Bé. an Kohle 18 kg und an Löhnen 0,28 Pf., wenn auch diese Arbeit zugleich mit anderen in der Salpetersäurefabrikation versehen wurde. — Ein größerer Teil dieser chemisch reinen Säuren gelangt aus dem Auslande nach Deutschland, aber in letzter Zeit hat sich auch die heimische chemische Industrie in diesen Artikeln so entwickelt, daß sie völlig in der Lage ist, allen geforderten Ansprüchen an Reinheit und Qualität, wie Quantität genügen zu können. —

[A. 37.]

## Mechanische Entleerung von Aufschließkammern für Superphosphat.

Von F. W. BAKEMA, Fabrikdirektor a. D.  
Amsterdam-Hilversum.

(Eingeg. d. 6/2. 1911.)

In dieser Z. 23, 2126 (1910) hat Herr B e s k o w einen Artikel: „Entgegnung auf den Artikel des Herrn F. W. B a k e m a : Über mechanische Entleerung von Aufschließkammern für Superphosphat“, veröffentlicht. Er sucht darin u. a. zu beweisen, daß der von mir in dieser Z. 23, 1398 (1910) beschriebene Kammentleerungsapparat „System Svenska“, insofern bedenklich wäre, daß er vielleicht einen schädlichen Einfluß, resp. ein Zurückgehen des Superphosphats, ausüben könnte.

Auch erwähnt Herr B e s k o w den Streit zwischen S v e n s k a und ihm wegen der sog. Verletzung von seinen Patenten.

Ich möchte zuerst bemerken, daß inzwischen sämtliche Beschwerden über die Bewilligung der Patente „Svenska“ endgültig zurückgewiesen wurden, wie dies bereits durch die Fachblätter bekannt gegeben ist. Das Svenskaverfahren ist nunmehr im Deutschen Reiche patentiert, und auch die von Herrn B e s k o w erwähnte „Abhängigkeit vom Österreichischen Patente Nr. 34 912“ existiert nicht mehr, weil das K. K. Österr. Patentamt das Patent Svenska neulich ohne irgendwelche Beschränkung bewilligt hat.

Bemerkenswert ist, daß das Beskowverfahren eben in Deutschland nicht patentiert wurde.

Beide Entscheidungen (die deutsche, sowie die österreichische) sprechen durchaus zugunsten von „Svenska“, und weil ich glaube, daß jeder Fachmann Interesse hat, die „Gründe“ zu kennen, welche den beiden Patentämtern Veranlassung gaben, die Patente S v e n s k a zu bewilligen, erlaube ich mir, einen Teil davon hier bekannt zu geben.

Das Kaiserliche Patentamt in Berlin schreibt wie folgt:

„G r ü n d e: Die Behauptung der Einsprechenden und Beschwerdeführerin trifft zu, daß bereits Verfahren bekannt sind, nach welchen das Superphosphat als Block, zu dem es in der Reaktionskammer erstarrt ist, von der Stelle seiner Bildung bewegt und dann zerkleinert wird. Bei dem einen dieser bekannten Verfahren (Patentschrift 193 916) wird das Superphosphat mit dem Reaktionsgefäß, von dem nur die beiden Deckel an den Enden entfernt und die den Bodenschlitz verschließende Platte abgenommen ist, der Zerkleinerungsvorrichtung entgegengeführt. Diese Art des Transportes des Superphosphatblocks ist eine indirekte, weil die auf Rädern stehende Trommel, in der er sich befindet, bewegt wird, und nicht er selbst ohne Anwendung eines Bewegungsübertragungsmittels. Daß ein solches nach Patentschrift 193 916 angewendet wird, geht unzweifelhaft aus ihr hervor. Der etwaige Zweifel, der daran wegen der Angabe der Bewegung des Blocks ohne Hinzufügung des Reaktionsgefäßes in einigen Stellen der Beschreibung entstehen könnte, wird sofort durch den Anspruch 2 der Patentschrift beseitigt, sowie durch die Beschreibung,

z. B. auf Seite 2 in Zeile 26 bis 28, nach welcher der in der fahrbaren Trommel befestigte Superphosphatblock der Entleerungsvorrichtung entgegengeführt werden soll. Ebenso wird nach der Anmeldung R. 46 018, welche in ausländischen Patent-schriften vorveröffentlicht ist, das Superphosphat durch ein Bewegungsübertragungsmittel aus dem Reaktionsgefäß herausbefördert, indem der auf Rädern befestigte bewegliche Boden der Reaktionskammer, welcher den Superphosphatblock trägt, aus der Reaktionskammer herausgezogen wird. Die Mittel der Bewegung des Superphosphat-blockes sind demnach in dem einen Falle das fahrbare Reaktionsgefäß, in dem anderen der fahrbare Boden der Reaktionskammer. Bei dem Verfahren nach Anspruch 1 der Anmeldung werden Transportgefäß, wie sie die fahrbare Reaktionskammer oder ihr fahrbarer Boden ist, nicht benutzt, es wird vielmehr der Superphosphatblock ohne Vermittlung jeglichen Transportgefäßes aus dem Aufschließraum hinausgeschoben. Es ist demnach nicht nur das Mittel des in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens, sondern das ganze Verfahren des Transportes des Superphosphatblockes ein von dem bekannten verschiedenen.

„Die Art des Transportes des erstarrten Superphosphatblockes bei dem Verfahren nach Anspruch 1 der Anmeldung hat nicht nahe gelegen wegen des bekannten Ausrinnens von Kokskretorten durch Hinausschieben des Koks oder wegen der bekannten gleichartigen Entgegenführung von Material zu Hobelmaschinen, Band- oder Gattersägen. Die Industrien, bei denen diese Bewegung des Gutes ohne besondere bewegliche Transportübertragungsmittel angewendet wird, liegen der Industrie des künstlichen Düngers derartig fern, daß eine naheliegende Übertragung nicht anerkannt werden kann. Außerdem war von vornherein nicht vorauszusehen, daß die Bewegung des Superphosphat-blockes in der in Anspruch 1 der Anmeldung gekennzeichneten Weise ohne Beeinträchtigung der Eigenschaften des Superphosphats, welche für seine Verwendung als Dünger notwendig ist, möglich sein würde. Es war vielmehr von Sachverständigen anzunehmen, und die Einsprechende und Beschwerdeführerin hat es auch angenommen, daß das Superphosphat durch den anzuwendenden Druck und durch seine Bewegung auf dem festen Boden der Kammer seine lockere Beschaffenheit verlieren und schmierig werden würde. Diese Ansicht ist durch das mitausgelegte Gutachten von Dr. Hector widerlegt. Aus ihm geht hervor, daß bei der fabrikatorischen Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 der Anmeldung ein trockenes und schönes Superphosphat erhalten wird. Dies wird auch durch das Gutachten von Bakem bestätigt, bei dem es nicht in Betracht kommt, daß dieser nach der Einsprechenden und Beschwerdeführerin ein Angestellter der Anmelderin ist, weil außerdem Zeugnisse von Firmen und Personen die gute Beschaffenheit des nach dem Verfahren von Anspruch 1 der Anmeldung behandelten Superphosphats bekunden. Es ist ferner die Behauptung der Einsprechenden hinfällig, daß das Superphosphat beim Absturz von großen Stücken notwendigerweise durch Aufschlägen schmierig werden müsse, weil bei der Ausführung des Verfahrens nach

Anspruch 1 große Stücke überhaupt nicht abstürzen. Es wird dies dadurch verhindert, daß das Superphosphat, wie am Schlusse von Anspruch 1 vorgeschrieben ist, durch quer vor der Öffnung der Kammer von unten nach oben geführte Messer abgeschnitten wird.

„Auch die Behauptung der Einsprechenden erscheint unzutreffend, daß ein großer Teil des Superphosphats durch die Reibung mit dem Boden der Kammer schmierig werden müsse. Von Bakem ist das Nichteintreffen einer solchen Wirkung des Verfahrens angegeben worden, und es hat dieser zugleich eine durchaus glaubwürdige Erklärung für diese Erscheinung gebracht. Wenn nun auch Bakem in persönlichem Verhältnis zur Anmelderin stehen mag, so daß sein Zeugnis gleich einer Behauptung der Anmelderin selbst angesehen werden kann, so hat doch die Einsprechende für ihre Behauptung keinerlei positive Beweismittel geliefert. Dabei ist auch zu berücksichtigen, daß Hector in seinem mit ausgelegten Gutachten nichts davon erwähnt, daß am Boden der Reaktionskammer irgendeine Menge Superphosphat in schmierigem Zustande zurückbleibe.

„Es kann auch nicht anerkannt werden, daß diejenige geringe Menge von Superphosphat, welche etwa bei der Bewegung des Blockes am Boden der Kammer entlang schmierig wird und als schmierige Masse in der Kammer zurückbleibt, durch allmähliche Vergrößerung das gesamte Superphosphat unbrauchbar machen würde. Vielmehr ist anzunehmen, daß die bei dem jedesmaligen Hinausschieben des Blockes schmierig gewordene geringe Menge Superphosphat, welche am Boden verbleibt, bei dem nächsten Einfüllen des dünnflüssigen Breies der Phosphat-Schwefelsäuremischung in der neuen Superphosphatfällung der Kammer vollständig aufgeht.

„Es ist somit das Verfahren nach Anspruch 1 neu und auch eine Erfindung, weil der Weg, welchen es zur Ausräumung der Superphosphatkammern weist, zu dem erwünschten und durchaus nicht vorherzusehenden Erfolge führt und eine Vereinfachung durch den Fortfall von besonderen Transportmitteln, fahrbaren Reaktionsgefäßen oder fahrbaren Reaktionskammerböden, darstellt. Diesem Fortschritt gegenüber ist der Nachteil eines großen Kraftverbrauches nicht anzuerkennen, weil die desfallsige Behauptung der Einsprechenden durch keinerlei Beweismittel gestützt ist, welche die zahlenmäßig begründeten Ausführungen in der Einspruchserwiderung vom 7./4. 1910, sowie die von Bakem erschüttern könnten.

„Die in den Unteransprüchen gekennzeichneten Einrichtungen sind zusammen mit der Erfindung nach Anspruch 1 zu beurteilen und sind in dieser Beziehung als vorbekannt nicht nachgewiesen worden.

„Infolgedessen war die Beschwerde zurückzuweisen und das Patent zu erteilen. Kaiserliches Patentamt, Beschwerdeabteilung II.“

Das K. K. Österreichische Patentamt erwähnt u. a.: „Bei passender Dimensionierung dieses Kolbens wird, wie die Anmelderin richtig ausführt, ein Schmierigwerden des Reaktionsproduktes infolge zu hohen Druckes vermieden, und steht daher die praktische Durchführbarkeit des angemeldeten

Verfahrens außer Zweifel. Desgleichen kann angenommen werden, daß das direkte Hinausschieben des Blockes aus der Aufschließkammer, das, ganz abgesehen von der einfachen Arbeitsweise, die Anlage von Wagen und Geleisen entbehrlich macht, unter bestimmten Arbeitsverhältnissen einen technischen Fortschritt bildet.“

Ich glaube, daß diese beiden Entscheidungen vollkommen genügen, und ich brauche nur wenig hinzuzufügen.

Es dürfte jetzt wohl deutlich sein, daß anstatt ein Rückschritt, wie Herr Beskow behauptet, das Svenskaverfahren einen bedeutenden Fortschritt bildet. Den kühnen Schritt, den die Erfinder des Systems Svenska machten, als sie, auf die genauesten, theoretischen Berechnungen gestützt, ohne weiteres ihre Idee im großen Maßstabe ausführten und ein durchaus glänzendes Resultat erreichten, nenne ich bewundernswert. Sie machten sich von allen früher vorgeschlagenen und ausgeführten mehr oder weniger komplizierten Auswegen, um die Reaktionskammern mechanisch zu entleeren, vollkommen frei und schufen eine Entleerungsmethode, welche betreffs Einfachheit und damit zusammenhängender Betriebssicherheit alle anderen Systeme weit hinter sich läßt.

Die Behauptung des Herrn Beskow betreffend, daß die Malmöer Fabrik nur citratlösliches Superphosphat herstellt, sei hier noch erwähnt, daß ein großer Teil der Produktion dieser Fabrik verkauft wird nach Ländern, welche nur wasserlösliche Phosphorsäure gebrauchen; es dürfte diese Tatsache Herrn Beskow sehr wohl bekannt sein.

Was die Behauptung anbelangt, daß „Svenska“ gewissermaßen ein liegender Schuchtscher Apparat sei, so braucht doch wirklich nicht bewiesen zu werden, daß zwei Apparate, wovon der eine zum Zwecke der Herstellung einer kräftigen Zusammenpressung und der andere zum Zweck der Verminderung einer solchen Zusammenpressung konstruiert wurden, von ganz entgegengesetzten Prinzipien sind!

Ich freue mich, inzwischen der deutschen und österreichischen Düngerindustrie nunmehr Gelegenheit geben zu können, sich von der wirtschaftlichen Bedeutung des „Svenska“-Verfahrens überzeugen zu können.

[A. 26.]

## Zusätze für die Wasserreinigung II.

Von Dr. E. E. BASCH.

(Eingeg. 17.2. 1911.)

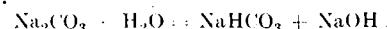
Die Bemerkungen von Herrn Dr. H. Noll in dieser Z. 24, 208 (1911), die sich mit meinem vorangegangenen Aufsatz in dieser Z. 23, 2205 (1910) befassen, veranlassen mich zu nachstehender Entgegnung.

Die Resthärten des gereinigten Wassers kann ich unmöglich als Calciumcarbonat aufgefaßt haben, denn in den drei von mir zitierten Beispielen wurden ersichtlicherweise die Summanden Kalkhärte und Magnesiahärte gesondert mit ihrem jeweiligen Zahlenwerte eingesetzt. Aus den angeführten Gesamt-

härten habe ich dann gefolgert, daß „eine Enthärtung auf 1° deutsch und weniger ganz ausgeschlossen“ sei, worauf es mir zur Widerlegung der gegenteiligen Ansicht von Dr. Dra we (diese Z. 23, 52 [1910]) im besonderen ankam.

Daß die Löslichkeit von Calciumcarbonat in „Salzlösungen“ wesentlich geringer ist als im dest. Wasser, bezweifle ich selbstverständlich nicht. Die erste diesbezügliche Anmerkung von Herrn Dr. Noll in dieser Z. 23, 1463 (1910) bezog sich jedoch nicht auf theoretisch mögliche Fälle, sondern auf die für die Praxis angegebenen Formeln von Dr. Ristenpart (diese Z. 23, 394 [1910]). In der Praxis kann aber zugegebenermaßen nicht mit 50% Sodaüberschuß gerechnet werden; das ist somit ein theoretischer Fall. In meiner Bemerkung: „Die von ihm (Dr. Noll) beim Hamburger Leitungswasser erhaltenen und oben zitierten Zahlen stützen seine Vermutung allerdings nicht ...“, sind die Worte „oben zitierte“ nachträglich und irrtümlich hineingeraten. Die von mir angeführte, auch theoretische Gipslösung mit überschüssigem Calciumsulfat von ca. 100 FH war absichtlich als Lehrbeispiel gewählt, um zu zeigen, daß selbst bei einem übertrieben hohen Salzgehalt die Löslichkeit von Calciumcarbonat noch beträchtlich ist.

Herr Dr. Noll macht darauf aufmerksam, daß jene mit ungenügendem Sodazusatz verschene Gipslösung beim Kochen nach einer Viertelstunde wieder eine deutliche Phenolphthaleinrötung annimmt. Diese Beobachtung — die an der Sache selbst nichts ändert — habe ich bei der Nachprüfung bestätigt gefunden. Die von mir überschene Anwesenheit von etwas gelöstem Calciumbicarbonat führe ich auf die verwendete abgestandene Sodalösung zurück. Die durch Auskochen erhaltene Rotfärbung verschwindet aber schon beim zweiten Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. Säure. Daß Calciumcarbonat Phenolphthalein „ebensogut“ röte wie Sodalösung, ist wohl nur im qualitativen Sinne von „auch“ röte gemeint, denn quantitativ ist ein großer Unterschied vorhanden. Gelöstes Natriumcarbonat wird bekanntlich durch Phenolphthalein im halben Brachte seiner Gesamtalkalität angezeigt, so daß man sich in verd. Lösung diese Dissoziation vorstellen kann:



Nicht so beim Calciumcarbonat! Ich habe solches zunächst mit dest. Wasser unter Zugabe von etwas Kalkwasser ausgekocht, um dadurch mit Sicherheit etwaiges Calciumbicarbonat auszuschalten. Nach dem Filtrieren und völligen Auswaschen habe ich den Löslichkeitsversuch von Dr. Noll wiederholt und für je 200 ccm Flüssigkeit verbraucht: im Waschwasser in der Lösung mit Phenolphthalein 1,6 ccm 0,1  $\frac{1}{10}$ -n. HCl. mit Methylorange 2,6 „ 1,05 „ „

## Über Konzentration von Schwefelsäure auf 97—98% Monohydrat.

Berichtigung zu dem Aufsatz von A. G. DURON von G. STOLZENWALD.

(Eingeg. d. 20.2. 1911.)

Erst heute kommen mir die Bemerkungen von A. G. Duron in dieser Z. 23, 2307 (1910) über