

Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 77—80

Aufsatzeil und Vereinsnachrichten

4. März 1921

Die deutschen Überläufer im Urteil der amerikanischen Fachwelt.

Auf Seite 76 der diesem Heft beiliegenden „Chemischen Industrie“ erscheint eine Mitteilung über die vier Chemiker der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., die für schnödes Geld ihre Erfahrungen der amerikanischen Konkurrenz zur Verfügung gestellt haben. Im folgenden bringen wir einen Artikel des „Journal of Industrial & Engineering Chemistry“ 13, 108 (Februar 1921), aus dem hervorgeht, wie unsere amerikanischen Fachgenossen über die Verwendung deutscher Chemiker in der amerikanischen Industrie denken.

Beginnende Demoralisation.

Am 5. Januar 1921 sind zwei deutsche Farbenchemiker, Dr. Otto Runge und Dr. Jos. Flachsländer von Ellis-Island entlassen und in Amerika zugelassen worden. Pressenachrichten zufolge erfolgten auf Grund eines Protestes Deutschlands in dieser Angelegenheit gründliche Untersuchungen durch die New Yorker Hafenbehörden. Wir tadeln Deutschland ob dieses Protestes nicht, aber uns geht diese Seite der Angelegenheit nichts an. Die „Herrschaften“ begaben sich sofort nach Wilmington Delaware, um im Untersuchungslaboratorium der du Pont Company ihre Stellungen anzutreten. Nach den Zeitungsnachrichten soll jeder dieser Neuankömmlinge ein Gehalt von 25000 Doll. beziehen. Anderen Gerüchten zufolge soll diese Summe noch viel höher sein, doch erklärte uns ein Bevollmächtigter der Company, daß diese Nachrichten übertrieben seien. Wie dem auch sei, diese Sache ist nicht so wichtig. Viel wichtiger ist, man mag es ansehen von welcher Seite man will, der Wechsel in dem Geschäftsgebaren der Leiter dieser Firma, die bisher doch immer als Vollamerikaner angesehen wurden.

Zwischen der amerikanischen und der deutschen Farbenindustrie entwickelt sich um den Besitz des amerikanischen Marktes ein Handelskrieg. Es ist im Krieg üblich, von gefangenen Gegnern soviel wie möglich zu erfahren, aber man beträut solche Überläufer nicht mit einflußreichen Stellungen. Dieses Zeichen der Demoralisation in den amerikanischen Reihen ist eine Sache von nationaler Bedeutung, und die schwersten Bedenken erweckt diese neue Geschäftspraktik wegen des vernichtenden Einflusses, den sie auf die Moral des Chemikerstabes der Firma ausüben wird.

Es ist nicht schwer, sich die Gefühle der amerikanischen Chemiker vorzustellen, die nun Anweisungen von Männern entgegennehmen müssen, die noch vor ganz kurzer Zeit in den Werken beschäftigt waren, die Explosivstoffe und giftige Gase erzeugten, deren Wirkungen noch in unsreren Hospitälern zu sehen sind.

Ein aus solch heterogenen Bestandteilen zusammengesetzter Chemikerstab eines Unternehmens trägt den Keim des Verfalls in sich. Schon in der ersten Zeit der Entwicklung unserer Farbenindustrie haben viele Laboratorien die Ungeeignetheit einer solchen Zusammensetzung sehr bald gemerkt; es erfolgte eine Ausmerzung der fremden Elemente und mit einer solchen Amerikanisierung wurden die besten Erfolge erzielt.

Wohl kann man das Gefühl der Entnützung verstehen, das die Leiter der du Pont Company, wie jedes anderen amerikanischen Unternehmens, beschleichen muß, wenn man das Unvermögen des Kongresses sieht, endlich zu einer angemessenen Schutzgesetzgebung zu gelangen. Gegenwärtig hat aber der Druck, den früher die Verbraucher im Sinne einer möglichst großen Mannigfaltigkeit der zu verwendenden Farben ausübten, nachgelassen infolge der zahlreichen Einfuhrerlaubnisse, die das Kriegshandelsamt erteilt hat und der durch die augenblickliche Geschäftsstillstand hervorgerufenen Verringerung der Nachfrage. Daher ist jetzt die Zeit gekommen, um aus den tüchtigsten amerikanischen Chemikern einen leistungsfähigen Stab von Forschern auf dem Farbstoffgebiet zu schaffen.

Es ist noch nicht zu spät, um Schaden zu verhüten. Viele ostwärts fahrende Dampfer kreuzen dauernd den Ozean. Wie hoch man auch die Fähigkeiten unserer beiden Chemiker einschätzen möge, wie zahlreich auch ihre speziellen Kenntnisse sein mögen, schickt sie heim und läßt die amerikanische Industrie zu ihrer vollen Entwicklung auf amerikanische Art und mit amerikanischen Kräften kommen! Gn.*

Das Zurückgehen der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN u. Dr.-Ing. KURT KLEYLEIN.
(Mitteilung aus dem Institut für Chemisch Technologie der Technischen Hochschule Breslau).

(F. Ing. 21. II. 1921.)

Dass der Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure im fertigen Superphosphat zurückgeht, ist in der Hauptsache dann beobachtet worden, wenn die Superphosphate längere Zeit in großen Haufen aufgeschichtet liegen bleiben müssen. Die Erfahrung lehrt, daß der Rückgang besonders auffällig wird, wenn Phosphate verarbeitet werden,

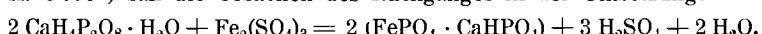
deren Gehalt an Sesquioxiden des Eisens und der Tonerde mehrere Prozente beträgt; auch treten Rückgangerscheinungen auf, wenn der Aufschluß von vornherein fehlerhaft war. Bei gut aufgeschlossenen eisenarmen Phosphaten ist der Rückgang ganz unwesentlich. Als Ursache für den Rückgang kommen sowohl chemische wie auch physikalische Einflüsse in Betracht. Unter den physikalischen Einflüssen spielt nach den Untersuchungen von Schucht¹⁾ der Druck im Haufen die hauptsächlichste Rolle, die Wirkung beginnt aber erst oberhalb einer bestimmten Druckgröße; höhere Temperatur kann zwar ebenfalls schädlich wirken, aber nur, wenn gleichzeitig der nötige Druck vorhanden ist und bei Abwesenheit hygrokopischen Wassers. Sogar der Schlag beim Schleudern der Ware im Desintegrator kann Rückgangerscheinungen einleiten und begünstigen. Das Zurückgehen selbst ist die Folge von chemischen Umsetzungen und Zersetzung im fertigen Produkte, die auch ohne Druck sich einstellen, die aber durch die genannten physikalischen Verhältnisse beschleunigt werden.

Da die rückläufige Umsetzung sich besonders bei der Verarbeitung von Phosphaten, die viel Eisenoxyd, Tonerde und Silikate enthalten, gezeigt hat, so beschäftigen sich die bisherigen Untersuchungen über den Rückgang in der Hauptsache mit dem Einfluß von Eisen und Tonerde auf Monocalciumphosphat.

So fand E. Erlenmeyer,²⁾ daß saures phosphorsaures Eisenoxyd im Superphosphat sich schon in der Kälte allmählich in ein schwer lösliches Salz umwandelt:



H. Otto³⁾ sah die Ursachen des Rückganges in der Umsetzung:



Demgegenüber stellte Joulie⁴⁾ fest, daß Dicalciumphosphat nur dann auftritt, wenn der Aufschluß an sich schon unvollständig war. Stoklasa⁵⁾ fand bei seinen Versuchen mit reinem Monoferrit- und Monocalciumphosphat, daß ersteres durch Wasser in Ferroferriphosphat und freie Phosphorsäure, durch Monocalciumphosphat in Ferriphosphat und sekundäres Calciumphosphat umgesetzt wird. Das Monoferriphosphat geht an der Luft in Monodiferriphosphat über und dieses zerfällt sich mit Wasser und Monocalciumphosphat in ein basisches Salz, freie Phosphorsäure und sekundäres Calciumphosphat. Nach seiner Auffassung ist das in den Superphosphaten vorhandene Ferriphosphat durch Zersetzung von ursprünglich vorhandenem Monoferrit- und Monodiferriphosphat entstanden, das Zurückgehen der Phosphorsäure wird also durch vorhandene Eisenverbindungen veranlaßt. Monoaluminiumphosphat dagegen, welches in Wasser löslich ist und weder durch dieses noch durch Monocalciumphosphat zerstört wird, ist ohne Einfluß auf den Rückgang der Phosphorsäure. Auch A. Smetham⁶⁾ ist der Ansicht, daß Fe_2O_3 in weit höherem Maße als Al_2O_3 für den Rückgang verantwortlich ist. Ebenso fand K. Herbst,⁷⁾ daß Monocalciumphosphat mit Ferro- und Ferrisulfat sich zu unlöslichem Ferriphosphat umsetzt und schließt daraus, daß nur hierdurch das Zurückgehen der wasserlöslichen Phosphorsäure im Superphosphat erklärt werden kann.

Alle diese in der Literatur angegebenen Untersuchungen laufen darauf hinaus, zu ergründen, in welcher Weise die im Superphosphat vorhandenen Verunreinigungen an Eisen und Tonerde den Rückgang veranlassen können. Für den technischen Prozeß ist es ohne Zweifel aber auch wichtig zu wissen, wie weit ein solcher Gehalt den Aufschluß verschlechtern kann und ob man imstande ist, den Einfluß der Sesquioxide irgendwie abzuschwächen oder aufzuheben. Deshalb haben wir einige Untersuchungen, sowohl mit reinen Substanzen, wie auch mit technischem Ausgangsmaterial angestellt, um diese Fragen zu studieren.

Bei dem Aufschluß eisen- und tonerdereicher Phosphate können zwei prinzipielle Verschiedenheiten eintreten:

1. Reicht die angewandte Säuremenge zur Erzielung eines guten Aufschlusses aus und die Menge der vorhandenen Sesquioxide ist mäßig, so werden letztere beim Aufschluß vollständig in Sulfat übergeführt und diese Sulfate sind es, die beim Lagern mit dem entstandenen Monocalciumphosphat oder der freien Phosphorsäure reagieren.

2. Reicht dagegen die Säuremenge nur hin, um die Calciumverbindungen in löslichen Zustand überzuführen, die schwerer angreifbaren Eisen- und Aluminiumverbindungen aber bleiben unzerstört, so können letztere nur in der Form, wie sie ursprünglich vorhanden waren, auf das Monocalciumphosphat und auf die freie Phosphorsäure einwirken.

¹⁾ Schucht, Die Fabrikation des Superphosphats, 3. Aufl., 176.

²⁾ Neues Jahrb. f. Pharm. 7, 359.

³⁾ Chem. Ind., 2, 207 [1887].

⁴⁾ Chem. soc. Journ. 2, 4.

⁵⁾ Chem. Zentralbl. II. 767 [1891].

⁶⁾ Chem. Zentralbl., I, 810 [1895].

⁷⁾ Chem. Zentralbl., I, 285 [1908].

Dementsprechend wurden von uns zwei Versuchsreihen in Angriff genommen:

1. Versuche mit Monocalciumphosphat oder freier Phosphorsäure und den schwefelsauren Verbindungen des Eisens und Aluminiums.

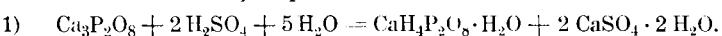
2. Versuche mit Monocalciumphosphat oder freier Phosphorsäure und den ursprünglich vorhandenen Verbindungen des Eisens und Aluminiums in Form von Eisenoxyd und Kaolin.

Für die Versuche wurden zunächst reine Materialien beschafft.

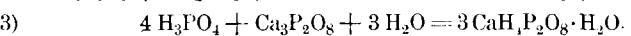
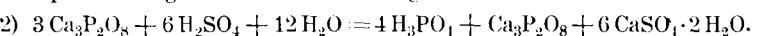
Das als reines Monocalciumphosphat bezogene Produkt enthielt freie Phosphorsäure; es wurde mit absolutem Alkohol gewaschen, und bei 70° getrocknet. Es ergab sich hierbei ein neutrales, nicht hygroskopisches Pulver, das gut der Formel $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprach und einen Gehalt von 92,6% an wasserfreiem $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ aufwies. Es kam unter entsprechender Umrechnung zur Verwendung. Die verwendete freie Phosphorsäure war eine chemisch reine Säure mit einem Gehalte von 26,40% P_2O_5 . Das benutzte Eisenoxyd war chemisch rein und wies den theoretischen Gehalt auf; ebenso das verwendete Aluminiumsulfat. Als Aluminiumsilikat wurde ein böhmischer Kaolin mit 54,71% SiO_2 und 37,41% Al_2O_3 benutzt. Die Schwefelsäure war ebenfalls chemisch rein und wurde auf die gewünschte Grädigkeit verdünnt.

Bevor die Versuche über die Umsetzung zwischen Monocalciumphosphat oder Phosphorsäure und Eisen- und Aluminiumverbindungen angegeben werden, sei noch eine andere Reaktion besprochen, welche für die Rückgangerscheinungen vielfach verantwortlich ist.

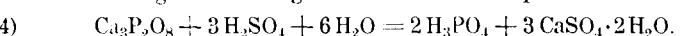
Die Hauptreaktion beim Aufschluß von Phosphaten mit Schwefelsäure zu Monocalciumphosphat ist:



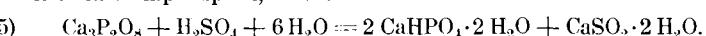
Dieser Prozeß verläuft in zwei Stufen, ähnlich wie die Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure, nämlich, zuerst werden nur $\frac{2}{3}$ des $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ zerlegt unter Bildung freier Phosphorsäure; letztere wirkt dann auf das letzte Drittel $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ein, bis das ganze Triphosphat in Monocalciumphosphat umgewandelt ist. Die Einwirkung der schwachen Phosphorsäure geht aber ziemlich langsam vor sich:



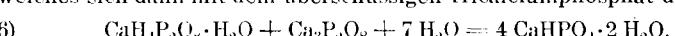
Nimmt man mehr wie zwei Mol H_2SO_4 auf ein Mol $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, so tritt vollständige Zersetzung bis zur freien Phosphorsäure ein:



Ist umgekehrt die Schwefelsäure unzureichend, so entsteht nach und nach Dicalciumphosphat, wie es die Bruttoformel



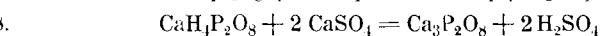
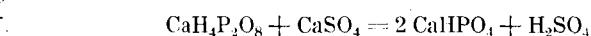
ausdrückt; in Wirklichkeit aber entsteht zuerst Monocalciumphosphat, welches sich dann mit dem überschüssigen Tricalciumphosphat umsetzt.



Bei schlechten Aufschlüssen ist also im fertigen Superphosphat eine bestimmte Menge Monocalciumphosphat neben unaufgeschlossenem Tricalciumphosphat vorhanden; wirken beide im Haufen aufeinander ein, so wird ein Teil der vorher wasserlöslichen Phosphorsäure wieder wasserunlöslich, der P_2O_5 -Gehalt „geht zurück“.

All die oben in den Formeln angegebenen Umsetzungen verlaufen nun in Wirklichkeit nicht in der Richtung nach rechts, sondern teilweise reagieren auch die entstehenden Produkte aufeinander, so daß sich also schließlich Gleichgewichtszustände herausbilden. So kann z. B. auch nach der Hauptgleichung 1) niemals alles Calciumphosphat quantitativ zersetzt und in Monocalciumphosphat übergeführt werden. Nach unseren Versuchen⁸⁾ sind mit 2 Mol Schwefelsäure nur 95,1%, und selbst mit 3 bis 4 Mol H_2SO_4 höchstens 98% der Phosphorsäure umsetzbar. Diese Ergebnisse stimmen auch mit den Befunden Millots⁹⁾ überein, welcher mit 2 Mol H_2SO_4 eine Umsetzung von 96,6% erhielt. Im fertigen Superphosphat sind also neben Monocalciumphosphat große Gipsmengen und auf alle Fälle noch kleine Mengen Tricalciumphosphat, in technischen Superphosphaten außerdem noch freie Phosphorsäure vorhanden.

Die erwähnte Unvollständigkeit des Aufschlusses deutet schon darauf hin, daß sich wahrscheinlich Gips und Monocalciumphosphat rückwärts umsetzen; nachstehende Versuchsreihe zeigt diese Einwirkung ganz deutlich. Der Umsatz kann sich in zweierlei Weise vollziehen.



Auch diese Umsetzungen führen nur zu Gleichgewichtszuständen. Nach Gleichung 7) kommen auf 2,5 g Monocalciumphosphat 1,45 g Gips, nach Gleichung 8) 2,9 g.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß genau gewogene Mengen in Glasschalen mit Wasser zum dicken Brei verrührt, dann 4 Stunden im elektrischen Trockenschrank auf 100–120° erhitzt und in Reaktion gebracht wurden. Nach dem Erkalten wurde die trockene Masse in einen 1000 ccm-Kolben gespült, auf der Maschine $\frac{1}{2}$ Stunde

geschüttelt, abfiltriert und in einem abgemessenen Teile die lösliche Phosphorsäure mit Ammonmolybdat gefällt und bestimmt. Die Ergebnisse zeigt die nachstehende Tabelle:

Tabelle 1.
 $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8 - \text{CaSO}_4$.

$\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ angew.	P_2O_5 angew.	CaSO_4 angew.	P_2O_5 gef.	Wasserl. P_2O_5 in % der angew.
g	g	g	g	%
2,5	1,516	1,4535	1,488	98,17
2,5	1,516	2,907	1,476	97,37
2,5	1,516	5,814	1,418	93,52
2,5	1,516	11,628	1,286	84,83
2,5	1,516	23,256	1,064	70,20

Mit zunehmender Gipsmenge (wie sie namentlich bei der Verarbeitung stark kreidehaltiger Phosphate vorkommt) wird der Aufschluß, wie die letzte Spalte zeigt, immer unvollkommener, d. h. die rückläufige Einwirkung des Gipses wird immer stärker.

Eine Einwirkung der freien Phosphorsäure auf Gips ließ sich nicht feststellen.

Dagegen gab die Versuche, welche sich mit der gegenseitigen Einwirkung von Mono- auf Tricalciumphosphat beschäftigten, Resultate, welche der Beachtung wert sind. Nach der Formel 6) entsprechen 3,77 g Monocalciumphosphat 5 g Tricalciumphosphat. Mit dieser Menge von $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ wurden 5 g oder Bruchteile hiervon mit Tricalciumphosphat in Reaktion gebracht. Die Tabelle 2 zeigt die Einwirkung bei 120°.

Tabelle 2.
 $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8 - \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (120°).

$\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ angew.	P_2O_5 angew.	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ angew.	P_2O_5 gef.	Wasserl. P_2O_5 in % der angew.
g	g	g	g	%
3,774	2,289	0,3125	2,123	92,74
3,774	2,289	0,625	2,045	89,34
3,774	2,289	1,250	1,797	78,50
3,774	2,289	2,500	1,394	60,90
3,774	2,289	5,000	0,549	24,00

Die Einwirkung der beiden Substanzen aufeinander ist, wie die letzte Spalte zeigt, recht erheblich; die Wasserlöslichkeit geht mit steigender $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ -Menge stark zurück. Diese Reaktion kann sich evtl. auch noch bei niedriger Temperatur im Haufen fortsetzen, es wurden deshalb die gleichen Versuche auch noch bei 60° und 20° ausgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

$\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ angew.	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ angew.	120°	60°		20°
		%	%	%	
g	g	%	%	%	%
3,774	0,3125	92,74	94,32	96,55	
3,774	0,625	89,34	90,30	91,96	
3,774	1,250	78,50	81,65	83,14	
3,774	2,500	60,90	65,95	67,53	
3,774	5,000	24,00	30,64	36,60	

Der Vergleich der Ergebnisse der bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Versuche zeigt, daß die rückläufige Umsetzung zwar mit sinkender Temperatur geringer wird, daß sie aber bei großen Mengen Tricalciumphosphats auch dann noch recht kräftig ist. Bei lagernden, namentlich schlecht aufgeschlossenen Superphosphaten ist daher ein allmäßliches Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure allein schon auf Grund dieser Reaktion möglich.

Es ist nun ganz klar, daß die Umsetzungen im festen Superphosphat nicht genau mit denen übereinstimmen brauchen, die sich ergeben, wenn wir die in der Düngerindustrie übliche konventionelle Schüttelmethode zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure anwenden. Das viele Wasser verändert sicherlich mehr oder weniger den ursprünglichen Zustand. Da die Industrie aber ausschließlich nach dieser Methode ihre Aufschlüsse beurteilt und da zurzeit keine andere, einfache, einwandfreie Bestimmungsmethode zur Aufklärung dieser Verhältnisse existiert, so haben wir uns dieser Methode bedient, da die erhaltenen Vergleichszahlen immerhin einige Einblicke gewähren.

Bei den nachfolgenden Versuchen, welche den Einfluß der Eisen- und Aluminiumverbindungen darstellen sollen, wurde stets dieselbe Monocalciumphosphatmenge (5 g) oder eine äquivalente Menge freier Phosphorsäure mit wechselnden Mengen der betreffenden Eisen- oder Tonerdesalze versetzt, vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, das erhaltene Reaktionsprodukt eine halbe Stunde lang mit 1000 ccm

⁸⁾ Noch nicht veröffentlicht.

⁹⁾ Compt. rend. B. 78 S. 1134.

Wasser ausgeschüttelt und in einem Teil des Filtrates die löslich gebliebene Phosphorsäure bestimmt. 5 g Monocalciumphosphat wurde deshalb gewählt, weil diese Menge in 1000 ccm Wasser ohne hydrolytische Spaltung löslich ist.

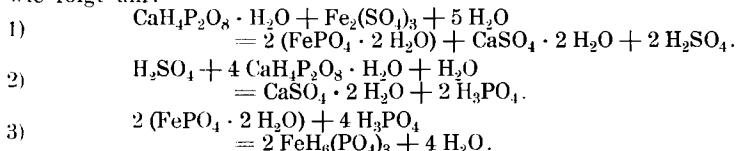
Da ein Tricalciumphosphat, welches 2% Fe₂O₃ enthält nach dem Aufschluß ein Reaktionsprodukt mit 1% Eisenoxyd liefert, so kamen auf 5 g Monocalciumphosphat 0,1182 g Fe₂O₃ oder 0,3022 g Fe₂(SO₄)₃ zur Einwage.

Tabelle 4.
CaH₄P₂O₈ — Fe₂(SO₄)₃.

CaH ₄ P ₂ O ₈ angew.	P ₂ O ₅ angew.	Fe ₂ (SO ₄) ₃ angew.	P ₂ O ₅ gef.	Wasserl. P ₂ O ₅ in % der angew.
g	g	g	g	%
5	2,817	0,1408 = 1%	2,505	88,92
5	2,817	0,3022 = 2%	2,513	89,20
5	2,817	0,6167 = 4%	2,495	88,59
5	2,817	1,2875 = 8%	2,482	88,12
5	2,817	2,8205 = 16%	2,515	89,28

Die letzte Spalte ergibt die auffällige Erscheinung, daß die Ausbeuten an wasserlöslicher Phosphorsäure trotz der Steigerung des Eisenzusatzes bis auf 16% Eisenoxyd auf ganz gleicher Höhe von etwa 88,8% bleiben.

Nach Schuch¹⁰⁾ setzen sich Monocalciumphosphat und Ferrisulfat wie folgt um:



Das saure Ferriphosphat ist wasserlöslich und hierdurch erklärt sich wohl die Erscheinung. Es bildet sich offenbar ein Gleichgewichtszustand zwischen Monocalciumphosphat und Ferrisulfat aus. Deutlicher noch kommt diese Erscheinung bei der Umsetzung mit Phosphorsäure zum Ausdruck, wie weiter unten sich zeigen wird.

Da im Rohphosphat, event. auch im Aufschluß noch Fe₂O₃ sich unzersetzt vorfinden kann, so wurden auch einige Versuchsreihen mit Eisenoxyd angestellt.

Tabelle 5.
CaH₄P₂O₈ — Fe₂O₃.

CaH ₄ P ₂ O ₈ angew.	P ₂ O ₅ angew.	Fe ₂ O ₃ angew.	P ₂ O ₅ gef.	Wasserl. P ₂ O ₅ in % der angew.
g	g	g	g	%
5	2,817	0,0591 = 1%	2,402	85,27
5	2,817	0,1207 = 2%	2,346	83,28
5	2,817	0,2462 = 4%	2,305	81,82
5	2,817	0,5138 = 8%	2,014	71,48
5	2,817	1,1260 = 16%	1,345	47,75

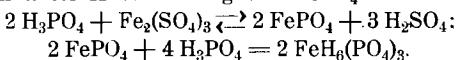
Die Tabelle zeigt mit großer Deutlichkeit den schädlichen Einfluß des Eisenoxyds. Schon kleine Mengen drängen die Wasserlöslichkeit erheblich zurück und namentlich bei größeren Gehalten (von etwa 4% ab) wird der Rückgang ganz bedeutend.

Da in allen richtig aufgeschlossenen Superphosphaten neben Monocalciumphosphat sich stets ein beträchtlicher Prozentsatz freier Phosphorsäure bildet, so wurde auch die Einwirkung von Phosphorsäure auf Fe₂(SO₄)₃ und Fe₂O₃ untersucht.

Tabelle 6.
H₃PO₄ — Fe₂(SO₄)₃.

H ₃ PO ₄ angew.	P ₂ O ₅ angew.	Fe ₂ (SO ₄) ₃ angew.	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅ gef.	Wasserl. P ₂ O ₅ in % der angew.
g	g	g	g	g	%
3,889	2,817	0,1408	= 1%		
3,889	2,817	0,3022	= 2%		
3,889	2,817	0,6167	= 4%		
3,889	2,817	1,2875	= 8%		
3,889	2,817	2,8205	= 16%		

Wie die Tabelle 6 zeigt, ergeben sich beim Ausschütteln vollkommen klare Lösungen. Es bildet sich nämlich nach folgenden Formeln wasserlösliches saures Ferriphosphat, welches sich erst bei langem Stehen unter Ausscheidung von FePO₄ zersetzt:



¹⁰⁾ Superphosphat, S. 80.

In analoger Weise wurde auch die Einwirkung von Phosphorsäure auf Eisenoxyd untersucht.

Tabelle 7.
H₃PO₄ — Fe₂O₃.

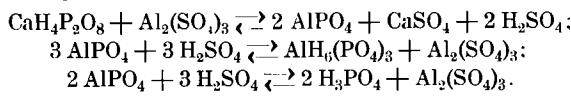
H ₃ PO ₄ angew.	P ₂ O ₅ angew.	Fe ₂ O ₃ angew.	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅ gef.	Wasserl. P ₂ O ₅ in % der angew.
g	g	g	g	g	%
3,889	2,817	0,0591	= 1%	2,809	99,72
3,889	2,817	0,1207	= 2%	2,815	99,93
3,889	2,817	0,2462	= 4%	2,734	97,05
3,889	2,817	0,5138	= 8%	2,505	88,92
3,889	2,817	1,1260	= 16%	1,932	68,58

Der Rückgang der löslichen Phosphorsäure ist hiernach bis zu 2% Eisenoxyd unmerklich, bis zu 4% noch unbedeutend, erst darüber hinaus steigt er stark an. Die Einwirkung von Monocalciumphosphat (Tabelle 5) ist wesentlich stärker wie die der Phosphorsäure.

Aus den Versuchsreihen ergibt sich zusammenfassend folgendes: Es ist nicht gleichgültig, in welcher Form das Eisen vorliegt. Das aufgeschlossene Sulfat verursacht mit freier Phosphorsäure gar keinen Rückgang, da sich lösliches saures Eisenphosphat bildet; mit Monocalciumphosphat erfolgt zwar eine Umsetzung mit dem Eisensulfat, aber es stellt sich bald ein Gleichgewicht ein, so daß der Rückgang nicht über eine gewisse Grenze hinausgeht. Ist nun Eisenoxyd im Rohphosphat enthalten, so wird dieses, wenn nur kleine Mengen vorhanden sind, restlos in Sulfat verwandelt und wirkt dann so gut wie gar nicht ein. Bei größeren Mengen Fe₂O₃ bleibt aber die Umwandlung in Sulfat unvollständig und im Haufen kommt dann die in den Tabellen 5 und 7 gekennzeichnete unangenehme Einwirkung des Eisenoxyds auf das Monocalciumphosphat und die freie Phosphorsäure zu stande, die einen merklichen Rückgang an wasserlöslicher Phosphorsäure zur Folge hat. Der Rückgang bei der Einwirkung von Monocalciumphosphat auf Eisenoxyd ist ziemlich kräftig, glücklicherweise ist aber in gut aufgeschlossenen Superphosphaten immer ein gewisser Prozentsatz an freier Phosphorsäure vorhanden, welcher die Wirkung etwas abschwächt.

In analoger Weise wie mit Eisen wurde auch die Einwirkung von Aluminiumverbindungen untersucht. Tonerde kommt im Rohphosphat als Phosphat, hauptsächlich aber als Silikat (Ton), z. B. in Floridaphosphat, vor. Beim Aufschluß mit Schwefelsäure gehen die Tonerdeverbindungen leicht in Sulfat über. Es wurden deshalb einige Versuche mit Al₂(SO₄)₃ und ebenso mit Silikat, nämlich Kaolin, angestellt.

Bei der Einwirkung von CaH₄P₂O₈ auf Al₂(SO₄)₃ sind folgende Umsetzungen möglich:



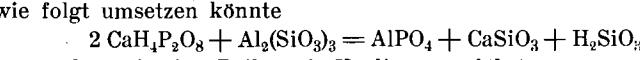
Die folgende Tabelle zeigt die Versuchsergebnisse. Die Prozentzahlen in Spalte 3 bedeuten wieder Prozent Al₂O₃ im unaufgeschlossenen Phosphat.

Tabelle 8.

CaH ₄ P ₂ O ₈ angew.	P ₂ O ₅ angew.	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12H ₂ O angew.	Al ₂ O ₃ (im Roh- phosphat)	P ₂ O ₅ gef.	Wasserl. P ₂ O ₅ in % der angew.
g	g	g	g	g	%
5	2,817	0,6595	= 2%	2,810	99,76
5	2,817	1,3460	= 4%	2,825	100,28
5	2,817	2,8100	= 8%	2,814	99,90
5	2,817	6,1540	= 16%	2,808	99,68

Das Al₂(SO₄)₃ geht hierbei in saures wasserlösliches Aluminiumphosphat über; eine Einwirkung auf das Monocalciumphosphat, und damit ein Rückgang findet durch das Al₂(SO₄)₃ nicht statt.

Da nun unaufgeschlossenes Silikat sich mit Monocalciumphosphat wie folgt umsetzen könnte



so wurde auch eine Reihe mit Kaolin ausgeführt.

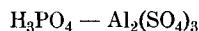
Tabelle 9.

CaH ₄ P ₂ O ₈ angew.	P ₂ O ₅ angew.	Al ₂ O ₃ (als Kaolin) angew.	Al ₂ O ₃ (im Roh- phosphat)	P ₂ O ₅ gef.	Wasserl. P ₂ O ₅ in % der angew.
g	g	g	g	g	%
5	2,817	0,3225	= 2%	2,427	86,16
5	2,817	0,6585	= 4%	2,213	78,56
5	2,817	1,3740	= 8%	1,923	68,27
5	2,817	3,0100	= 16%	1,441	51,15

Die Einwirkung von Monocalciumphosphat auf Kaolin ist also ziemlich beträchtlich.

Die folgenden Tabellen zeigen die Einwirkung von freier Phosphorsäure auf $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und auf $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$.

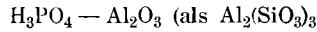
Tabelle 10.



H_3PO_4 angew. g	P_2O_5 angew. g	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ angew. g	Al_2O_3 (im Roh- phosphat) %	P_2O_5 gef. g	Wasserl. P_2O_5 in % der angew. %
3,889	2,817	0,6595	20%		
3,889	2,817	1,3460	40%		
3,889	2,817	2,8100	80%		
3,889	2,817	6,1540	160%		
					vollkommen klare Lösungen

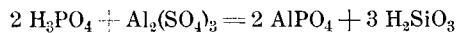
Es entstehen vollkommen klare Lösungen von saurem Aluminiumphosphat, ein Rückgang wird hierdurch ebensowenig veranlaßt, wie bei der Einwirkung von $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_8$ auf $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Tabelle 11.



H_3PO_4 angew. g	P_2O_5 angew. g	Al_2O_3 (als Kaolin) angew. g	Al_2O_3 (im Roh- phosphat) %	P_2O_5 gef. g	Wasserl. P_2O_5 in % der angew. %
3,889	2,817	0,3225	20%	2,822	100,18
3,889	2,817	0,6585	40%	2,810	99,75
3,889	2,817	1,3740	80%	2,763	98,08
3,889	2,817	3,0100	160%	2,727	96,81

Die Bildung von unlöslichem Aluminiumphosphat nach der Gleichung



ist hiernach nur eine ganz geringe.

Zusammenfassend ergibt sich also: Tonerde als Sulfat veranlaßt keine Abnahme an wasserlöslicher Phosphorsäure, dagegen wirkt auch hier das nicht aufgeschlossene Silikat auf Phosphorsäure und auf Monocalciumphosphat ein, auf ersteres wenig, auf letzteres aber mit steigendem Gehalte ziemlich kräftig. Glücklicherweise mildert aber in der Praxis die vorhandene freie Phosphorsäure diese Rückgangsbestrebungen. (Schluß folgt.)

Bücherbesprechungen.

Beiträge zur Feuerungstechnik. Von Hans von Jüptner, Hofrat und o. ö. Professor an der Technischen Hochschule in Wien. Erster Teil. Mit 14 Abbildungen. Leipzig 1920. Arthur Felix.

Preis broch. M 15,—

Wesentlich von der Mehrzahl der jetzt erscheinenden Werke über Feuerungstechnik abweichend stellt sich der erste Teil der „Beiträge“ dar. Verfasser will „zur möglichst günstigen Ausnutzung und damit zur Ersparnis an Brennstoffen anregen“, steht jedoch auf dem Standpunkt, daß dieses Beginnen ohne einen festen theoretischen Unterbau nicht durchführbar ist. Deshalb soll in dem ersten Teil alles das in den Dienst der „Feuerungstechnik“ gestellt werden, was auf den entsprechenden Gebieten der Physik und physikalischen Chemie bis in die neueste Zeit an Forschungsergebnissen bekannt geworden ist. Verfasser teilt den ersten Teil in sechs Kapitel, von denen die ersten beiden sich mit der spezifischen Wärme befassen. Mit besonderem Interesse wird man in diesem Abschnitt die Einsteinsche Ermittlung der Temperaturgesetze der Atomwärme feiner Körper unter Anwendung der Quantentheorie studieren. Im dritten Kapitel ist die Temperaturmessung behandelt. Es finden sich darin manche Methoden, die man sonst selten beschrieben findet, so z. B. das Thermophon von Wiborgh. Im vierten Kapitel liegt Verfasser großes Gewicht auf die Vergleichung der direkt kalorimetrischen und den mit Hilfe empirischer Formeln ermittelten Verbrennungswärmen. Die beiden letzten Kapitel befassen sich speziell mit der Verbrennung, das fünfte mit dem pyrometrischen Heizefekt, das sechste mit den Verbrennungsvorgängen in Gasgemischen. Nach dem, was der erste Teil gebracht hat, kann man den zweiten mit großem Interesse entgegensehen. Leider wirken zahlreiche Deckfehler störend bei der Lektüre des wertvollen Buches und werden bei einem Neudruck sicher verschwinden.

Fürth. [BB. 196.]

Kolloidchemie. Ein Lehrbuch von Richard Zsigmondy, Professor an der Universität Göttingen, Direktor des Instituts für anorganische Chemie, Dr.-Ing. h. c. Dritte, vermehrte und zum Teil umgearbeitete Auflage. Mit einem Beitrag: Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen von P. Scherrer, Professor der Physik an der Technischen Hochschule zu Zürich. 7 Tafeln und 58 Figuren im Text. Leipzig 1920. Otto Spamer.

Preis geb. M 60,— + 40%

Die zweite Auflage der „Kolloidchemie“ war in der für so groß angelegte Werke geradezu unglaublichen Zeit von zwei Jahren ver-

griffen. Der Verfasser hat die Gelegenheit der Neuauflage benutzt, nicht nur einzelne Kapitel im Sinne der neuesten Forschungen umzuarbeiten, wie z. B. das über die Alkalipeptisation der Zinksäure und besonders die über die Theorie der Färberei, sondern auch die Untersuchungen von P. Scherrer anzufügen, die in der zweiten Auflage nicht berücksichtigt werden konnten. Die von letzterem Verfasser angestellten Versuche haben die Eignung röntgenographischer Methoden zur Erkenntnis des Baues von Kolloiden erwiesen. Über die Ergebnisse seiner Experimente berichtet nun Scherrer. Durch diesen Anhang gewinnt das Werk, das heute wohl das bedeutendste Nachschlagewerk auf dem Forschungsgebiete der Kolloide darstellt, eine wesentliche Ergänzung. Es sei deshalb auch allen denen, die das Gebiet der Kolloidchemie nicht als Spezialgebiet erwählt haben, zum eingehenderen Studium bestens empfohlen.

Fürth. [BB. 240.]

Bujard-Baiers Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker zum Gebrauch im Laboratorium für die Arbeiten der Nahrungsmittelkontrolle, gerichtlichen Chemie und anderen Zweige der öffentlichen Chemie. Vierte, umgearbeitete Auflage. Von Prof. Dr. E. Baiers, Direktor des Nahrungsmittel-Untersuchungsamts der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg zu Berlin. Mit 9 Textabbildungen. Berlin. Verlag von Julius Springer. 1920. Gebunden M 90,—.

Dieses in der Praxis allbekannte und bewährte Buch zeigt in seiner bereits 4. Auflage weitere Vervollkommnungen und Ergänzungen nach dem heutigen Stand der Wissenschaft und bringt in der Gliederung des Inhaltes dankenswerte Neuerungen. So beginnt z. B. nach der Beschreibung der Probeentnahme der chemische Teil mit einer ausführlichen Darlegung der allgemeinen physikalisch-chemischen und chemischen Untersuchungsverfahren, die früher teils an den einzelnen Stellen des Buches verstreut, teils noch nicht angeführt waren. In den Gesetzen sowie Verordnungen haben Kriegsverordnungen allgemeiner Art z. B. Bekanntmachung gegen irreführende Bezeichnung von Nahrung- und Genussmitteln (vom 26. Juni 1916), sowie Verordnung über die Genehmigung von Ersatzmitteln (vom 7. Mai 1918) und andere mehr Aufnahme gefunden. Sämtliche Hilfstafeln sind im Anhang des Buches untergebracht worden, wodurch ihre Übersichtlichkeit und ihr Gebrauch nur vorteilhaft sich gestaltet. Die Neuauflage des Bujard-Baiers wird nicht nur dem Nahrungsmittelchemiker unentbehrlich sein, sondern auch allen analytisch arbeitenden Chemikern und Pharmazeuten, wie auch den Juristen, als guter Führer auf dem Gebiet der Nahrungsmitteluntersuchungen und Begutachtung dienen.

Hohmann. [BB. 1.]

Verein deutscher Chemiker.

Bezirksverein Schleswig-Holstein.

Versammlung vom 14./12. 1920. Vors. Dr. Amsel. Der Einladung der Schloßbrauerei zur Besichtigung ihrer umfangreichen Betriebsanlagen waren 14 Mitglieder des Bezirksvereins und der befreundeten Vereine mit ihren Damen gefolgt. Nach eingehender Besichtigung unter der sachkundigen Führung der Laboratoriumsleiterin Fr. Werner fand noch eine längere Nachsitzung und Erprobung des Brauereizeugnisses statt.

Die angesetzte Neuwahl des Vorstandes konnte wegen nicht genügender Beteiligung von stimmberechtigten Mitgliedern nicht vorgenommen werden.

I. A. Dr. Zahn, Schriftführer. [V. 51.]

Sitzung vom 14./2. abends 8 Uhr im Hörsaal III des chemischen Universitätsinstituts. Anwesend 6 Mitglieder sowie 20 Vertreter der Technik als Gäste. — 1. Vortrag von Herrn Dr. Amsel über „Tetralin und Terpentinöl“. Die auf reiche, eigene Erfahrungen und Versuche sich gründenden Ausführungen geben ein anschauliches Bild der hohen volkswirtschaftlichen Bedeutung des Tetralins, besonders nachdem es den Rodlebener Werken gelungen ist, ihre Tagesleistung auf 100 t zu steigern. Damit ist Deutschland von der französischen und amerikanischen Einfuhr an Terpentinöl, die sich 1912 auf 30600 t belief, unabhängig geworden, was um so höher zu bewerten ist, als Tetralin einen vollwertigen, dazu nicht feuergefährlichen Ersatz darstellt. Es läßt sich sowohl als Verdünnungsmittel für Öl- und Lackfarben, wie auch zu fetten Öllacken gleich gut verwenden. Die Trockendauer ist durchaus normal, ein sogen. „Aufstreichen“ der Grundierung findet nicht statt. Auch ein Gemisch mit Benzin (50:50) ist verwendbar. Zahlreiche herung reichte Probe afeln und Anstriche bestätigten das Gesagte. — 2. Geschäftliches. Eine rege Aussprache riefen die Kassenverhältnisse des Bezirksvereins hervor, die bei der jetzt vom Hauptverein gewährten jährlichen Rückvergütung von je M 2,— die denkbar schlechtesten sind. Einem Barbestand von M 40,— stehen heute schon M 129,— dringende Ausgaben gegenüber, die auch durch die im Herbst zu erwartende Rückvergütung von M 60,— nicht gedeckt werden können. Es wurde beschlossen, bei den ortsanwesenden Mitgliedern eine Liste für freiwillige Beiträge umzugehen zu lassen; Einzelheiten hierüber wird eine besondere Vorstandssitzung Ende Februar festsetzen. Gleichzeitig ergeht hiermit an die auswärtigen Mitglieder des Bezirksvereins die Bitte um eine einmalige freiwillige Spende, auf deren Erfüllung der Verein um so eher hoffen zu dürfen glaubt, als andere gleichartige Vereinigungen den veränderten Zeitverhältnissen entsprechend ihre Beiträge längst und zum Teil ganz beträchtlich erhöht haben.

I. A. Dr. Chr. Zahn, Schriftführer. [V. 8.]