

reiben mit dieser Mischung Pelzseite nach außen 6–8 Tage in ein Gefäß einschichtet, dann mit der Fleischseite nach außen in Zentrifugen abpreßt und trocknet. Bei feinem Pelzwerk bürstet man einen für 100 kg naß gepreßte Felle durch Verrühren von 10 kg Mehl, 3 Stück Eigelb, 7 kg Alaun, 2 kg Kochsalz mit 10 Liter Wasser hergestellten Brei auf der Fleischseite auf und legt die Felle unter wiederholtem Einreiben mit der Gare einige Zeit in Holzbottiche. Um das Auskristallisieren des Alauns zu verhindern, setzt man der Gare Glycerin, Weinstein oder essigsäure Tonerde zu.

Bei einem Verfahren von E. W. Merry (D.R.P. Nr. 330858) unter Verwendung von Alaun und Natriumpyrophosphat enthält die Gerbrühe auf das Fellgewicht berechnet 10% kristallisiertes Alaun, 1,4–2% wasserfreies Natriumpyrophosphat und etwa 5% eines milden Schwellmittels.

Bei einem Alaungerbverfahren für Rauchwaren von A. Endler (D.R.P. Nr. 324274) werden die Felle mit einem Alaunbad behandelt, dem ein gegen Pelzfresser schützendes Mittel, insbesondere Weinstein zugesetzt wird.

**Eisengerbung.** Nach einem Verfahren von S. Béany (Der Gerber 1917, S. 5) werden die wie für die Chromgerbung vorbereiteten Häute in eine essigsäure Lösung von Eisenvitriol, dann in eine Soda-lösung gebracht, einige Zeit aufgehängt, aufgeweicht, ausgewaschen und schließlich getrocknet.

W. Eitner (Häute- und Lederberichte, Wien 1919, Nr. 36) behandelt die Gerbung mit Eisenverbindungen und die dabei erhaltenen Erzeugnisse, zum Teil auf Grund eigener Untersuchungen und Erfahrungen. Nach Eitner muß bei der Eisengerbung zuerst mit schwachen und dann mit stärker werdenden Brühen gegerbt werden, und es ist die Eisengerbung für die Herstellung von Unterleder geeignet, dagegen wegen ihrer hart und steif machenden Eigenschaften für sich allein nicht für Oberleder, wohl aber in Verbindung mit der Chromgerbung, wodurch auch Feinleder hergestellt werden kann.

Zusammenstellungen der patentierten und sonstigen Verfahren der Eisengerbung sind enthalten in Aufsätzen von J. Jettmar (Der Gerber 1916, S. 229), R. Lauffmann (Zeitschrift für öffentliche Chemie 1919, S. 27) und G. Grasser (Der Gerber 1919, S. 262).

V. Casaburi (Der Gerber 1919, S. 262) macht Mitteilungen über die gerberische Wirkung verschiedener Eisenverbindungen. Mit ein Drittel basischem Eisenoxysulfat wurde eine gute gerberische Wirkung erhalten, und die Basizität der zurückgebliebenen Gerbrühe war fast dieselbe wie zu Anfang der Gerbung. Bei der Gerbung mit ein Drittel basischem Eisenchlorid zeigten die Blößen, da die Brühe stets zu sauer war, eine starke Schwellung und nahmen gegen Ende der Gerbung überhaupt kein Eisen mehr auf. Bei der Behandlung der Blößen mit Eisenacetat, dessen Lösung sich dabei zersetzte, wurde überhaupt keine gerberische Wirkung erzielt.

Bei einem Verfahren von K. W. Mensing (D.R.P. 314487) zur Herstellung zäher und lagerbeständiger Eisenleder bestehen die wichtigsten Punkte darin, daß die Gerbung mit Ferrisalz bei Gegenwart eines Überschusses des Oxydationsmittels ausgeführt wird und daß die Temperatur der zur Herstellung verwendeten Eisenlösung 35° nicht wesentlich überschreitet, wobei die Gerbung von Anfang an mit stärkeren Ferrisalzlösungen erfolgen kann. Durch die Anwesenheit eines Überschusses des Oxydationsmittels soll die schädliche Anwesenheit von Ferrosalz in der Gerbrühe und dessen Entstehung im Leder, durch die Einhaltung vorstehender Temperaturgrenze die hydrolytische Zersetzung der Eisenlösungen vermieden werden. Bei einem anderen Verfahren von Mensing (D.R.P. Nr. 314885, Zusatz zu D.R.P. 314487) handelt es sich im wesentlichen um eine andere Nachbehandlung des nach diesem Verfahren gegerbten Leders.

Ein Verfahren zur Eisengerbung von M., E. und R. Stecher (D.R.P. 319705, Zusatzpatent zu D.R.P. 314487) ist dadurch gekennzeichnet, daß als Oxydationsmittel für die Eisenoxysalzlösung oxydierend wirkende eisenfreie Chlorverbindungen in Form von Chloraten oder Chlorsäure benutzt werden. Nach einem weiteren Verfahren der Gebrüder Stecher (D.R.P. Nr. 319859) wird Ferrisalz und überschüssiges Oxydationsmittel zusammen mit pflanzlichen Gerbstoffen, Zellstoffauszug oder künstlichem Gerbstoff verwendet.

Ein Verfahren von E. Kanet (D.R.P. Nr. 306015) betrifft Gerben von Häuten mit hydrolytisch gespaltenen Salzlösungen, die in der Wärme basische Salze, Hydroxyde oder Oxyde abscheiden, wobei man entweder mit basischen, bei gewöhnlicher Temperatur veränderlichen Lösungen bei erniedrigter Temperatur gerbt oder bei verhältnismäßig niedriger Temperatur die Haut mit solchen Lösungen durchtränkt und dann erwärmt. Das Verfahren beruht darauf, daß gekühlte Lösungen der in Betracht kommenden Eisen-, Aluminium- und Chromsalze auch bei größerer Verdünnung haltbar sind und dabei zwar langsamer, aber gleichmäßig durchgerben, dabei auch in stärker basischer Form verwendet werden können, und daß Lösungen, die so sauer sind, daß sie bei verhältnismäßig niedriger Temperatur nur schwach gerben, wenn sie von der Haut aufgesaugt sind, beim darauf folgenden Erwärmen der Blößen schnell durchgerben.

Ein Verfahren zur Eisengerbung von Weiler-ter-Meer (D.R.P. Nr. 334004) besteht darin, daß man zunächst mit Lösungen von Eisenoxysalzen, die kein oder nur wenig basisches Salz enthalten, angerbt und dann allmählich durch Zusätze von Alkali oder alkalisch reagierenden Stoffen abstumpft. Dabei können nach einer anderen Ausführung des Verfahrens auch Gemische von Eisenoxyd- und Chromoxysalzen verwendet werden.

Zwei Verfahren von O. Röhm V. St. Patent Nr. 1364316 und 1364317 sind dadurch gekennzeichnet, daß man tierische Haut mit Aldehyden und Eisenoxysalzen behandelt oder zunächst mit einer basischen Eisenchloridlösung gerbt, dann mit Fällungsmitteln für Eisenverbindungen neutralisiert und schließlich mit Aldehyden nachbehandelt.

Ein anderes, von A. T. Hough (J. Am. Leath. Chem. Ass. 1919, S. 174) angegebenes Mineralgerbverfahren besteht darin, daß eine kolloidale Lösung von Kieselsäure zum Gerben verwendet wird, indem die in gewöhnlicher Weise vorbereiteten Häute in eine Flüssigkeit gebracht werden, die auf 100 Teile Haut 50 Teile Natriumsilikat von 36° Bé und 25 Teile Kochsalz enthält und der soviel Salzsäure zugesetzt wird, daß der Überschuß eine etwa  $\frac{n}{10}$  HCl-Lösung bildet. Die

Kieselsäuregerbung kann auch mit der Alaun- und Chromgerbung vereinigt werden, gibt dagegen mit der pflanzlichen Gerbung zusammen keine guten Ergebnisse. (Schluß folgt.)

## Anreicherung des Phosphorsäureauszuges mittels sukzessiver Zersetzungen mehrerer Phosphoritportionen.

Von E. BOBKO und O. SOKOLOWA.

(Aus dem agrikulturchemischen Laboratorium unter der Leitung des Prof. Dr. D. Prianschnikow, Moskau.)

(Eingeg. 23.9. 1921.)

Zwei Schwierigkeiten stehen im allgemeinen der Verarbeitung russischer Phosphorite entgegen, einmal ihr geringer Prozentgehalt an  $P_2O_5$ , dann die große Entfernung ihrer Lagerstätten von den Gegenden, wo sie als Dünger Verwendung finden können. Während die wichtigsten Fundorte der Phosphorite, aus denen noch dazu auch der Turkestan wahrscheinlich die Phosphorsäure für seine hochentwickelte landwirtschaftliche Kultur schöpfen müßte, in den schwachbevölkerten Gegenden Nordostsibiriens liegen<sup>1)</sup>, ist die größte Nachfrage nach ihnen im zentralrussischen Gebiete der Schwarzerde und der Ukraine, den Gegenden der dichtesten Bevölkerung und intensivsten Landwirtschaft.

Die Kostspieligkeit des Transports und der im Verhältnis zu anderen Phosphaten (z. B. denen von Algier und von den Inseln des Stillen Ozeans) geringe Gehalt an Sesquioxiden, sowie der Umstand, daß durch Herstellung hochprozentiger Produkte aus minderem Material auch die Lager von Phosphoriten, welche bisher sich zu einer lohnenden Ausnützung nicht eigneten (z. B. die Phosphate des Gouvernements Saratow, Kursk und viele andere), Bedeutung gewinnen würden, veranlaßten seit längerer Zeit das agrikulturchemische Laboratorium von Prof. Prianschnikow neben der Untersuchung der Ursachen, welche die Herstellung einfacher Superphosphate aus russischen Phosphoriten erschweren, verschiedene rationelle Mittel zur Verarbeitung der genannten Phosphorite in Doppelsuperphosphat und angereicherte Phosphate zu erforschen und so Mittel zu möglichst billiger Herstellung hochprozentiger Dünger zu finden.

Hierbei galt es, sich den Eigenschaften des vorhandenen Rohmaterials, wie auch der Aufschließungsmittel anzupassen. So stellte sich z. B. bei Aufschlußversuchen mit Na-bisulfat heraus, daß es nicht gelingt, mit Bisulfatlösung mehr als zwei Drittel der Phosphorsäure aus den Rohphosphaten zu erhalten, wenn man den Extrakt direkt zur Fällung verwendet; läßt man jedoch das Gemisch Rohphosphat-Bisulfatlösung eintrocknen, arbeitet man also nach der Methode der Superphosphatgewinnung und extrahiert die getrocknete Masse mit Wasser, so erhält man fast die gesamte Phosphorsäure in Lösung und weiterhin als Niederschlag.

Ebenso gelingt es beim Aufschließen russischer Phosphorite mittels verdünnter Schwefelsäure nicht, die gesamte Phosphorsäure in Lösung zu bringen, es lösen sich davon nur etwa 60–70%, sind aber dieselben Rohphosphate in Wasser aufgeschwämmt und läßt man in diese Aufschlemmung einen Strahl Schwefelsäure unter Rühren einfließen, so kann eine genügend vollständige Extraktion der Phosphorsäure erreicht werden.

Vorliegende Arbeit bezweckt ferner auf dem Gebiete der Doppelsuperphosphatherstellung neue Wege zu deren Verbilligung zu finden.

Bei der Herstellung von Doppelsuperphosphat werden Phosphorite mit Phosphorsäure, die aus denselben Phosphoriten ausgezogen und konzentriert wurde, behandelt. Hierbei kommt es vor allem einmal auf die richtige Bemessung der Schwefelsäure, dann auf die richtige Konzentration der Auszüge an. Letzterer Prozeß ist noch ungenügend erforscht, er ist der kostspieligste Teil der Gesamtproduktion. Der erste Auszug enthält etwa 7–8%  $P_2O_5$  und muß bis zu einem Gehalt

<sup>1)</sup> Das Gesagte betrifft namentlich die von der Expedition von Prof. Samojloff untersuchten Phosphoritlagerstätten in den oberen Teilen des Kamabassins (das Bassin vom Flusse Volosnitsa u. a.). Der aktuelle Vorrat dieser Lagerstätten ist ca. 200 Millionen Pud, der potentielle Vorrat wird auf mehrere Milliarden Pud geschätzt. Die Ausbeute ist ungefähr 100 Pud pro russischen Quadratkaden. Der  $P_2O_5$ -Gehalt ist 26–28%  $P_2O_5$  und kann durch Anreicherung bis zu einem Mittelgehalt von 28  $P_2O_5$  erhöht werden. Dem Charakter der Einlagerung nach gleicht dieser Phosphorit demjenigen von Carolina (U. S. A.), von welchem er sich nur durch einen etwas geringeren  $P_2O_5$ -Gehalt unterscheidet.

von 35–40% eingedampft werden, was einen großen Verbrauch von Heizmaterial verursacht. Es ist daher schon beim ersten Auszug eine möglichst hohe Konzentration zu erstreben, ein Ziel, das zum Teil durch Erhöhung der Anfangskonzentration der Schwefelsäure erreicht werden kann. Wird jedoch wieder diese Konzentration über eine gewisse Grenze hinausgetrieben, so erhält die Reaktionsmasse eine zu große Dichte und das Verhältnis der festen Phase zur flüssigen wird ungünstig beeinflusst. Außerdem wächst hierbei in dem Auszuge der Anteil der Sesquioxide, die wieder eine störende Wirkung auf die Reaktion ausüben.

Es schien uns deshalb erwünscht, einen anderen Weg zur Erhöhung der Konzentration der Auszüge aus Phosphorit einzuschlagen. Bekanntlich wird bei der Herstellung des Auszuges die Lösung (Grundfiltrat) vom Niederschlag (Gips und unlöslicher Rückstand) in der Filterpresse getrennt. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, um die Phosphorsäure möglichst vollständig auszuziehen; die Waschwässer werden nicht konzentriert, sondern zur Verdünnung der Schwefelsäure für weitere Aufschlüsse verwendet. Wir haben nun versucht, diese Operation auf das Grundfiltrat (den ersten Auszug) anzuwenden, d. h. dieses zur Verdünnung der Schwefelsäure für folgende Aufschlüsse zu benutzen. Dabei haben wir das Verhältnis der Schwefelsäure zu den Phosphoritmengen beim alten gelassen. Auf diese Weise wird das Auflösen des Phosphorits durch ein Gemisch von Schwefel- und Phosphorsäure ausgeführt und das nunmehr erhaltene Grundfiltrat muß (nach Trennung vom Niederschlag) einen höheren Gehalt an  $P_2O_5$  aufweisen. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation ist dann ein beträchtlich erhöhter Gehalt von  $P_2O_5$  im Extrakt (Grundfiltrat) zu erwarten.

In demselben Maße aber, wie der Auszug (das Grundfiltrat) an  $P_2O_5$  bereichert wird, steigt auch die Menge des  $P_2O_5$  in den Waschwässern, die bei dem Auswaschen der Aufschlußrückstände erhalten werden. Um auch diese Säure zu erhalten, wurde der Aufschluß nach dem Prinzip der methodischen Auslaugung in folgender Weise durchgeführt:

Nachdem der Rückstand des ersten Aufschlusses mit reinem Wasser vollständig ausgewaschen war<sup>2)</sup>, wurde der Rückstand der zweiten Aufschließung zunächst mit diesen Waschwässern (1) und darauf mit reinem Wasser, wie in der Anmerkung angegeben, in zwei Portionen (2 u. 3) ausgewaschen, so daß nunmehr drei Portionen Waschwasser (1, 2, 3) vorliegen. Der Rückstand des dritten Aufschlusses wurde zunächst wieder mit dem ersten Waschwasser der zweiten Aufschließung ausgewaschen, wodurch die erste Portion Waschwasser dieser dritten Aufschließung erhalten wurde (1), hierauf mit der zweiten Portion Waschwasser der zweiten Aufschließung, wodurch wieder die 2. Portion Waschwasser dieser Aufschließung entstand, hierauf wieder, wie oben, mit reinem Wasser, so daß man die Portionen 3 und 4 erhielt. In derselben Weise wurden die Aufschließungen und Waschungen weiter ausgeführt; nach jeder Neuaufschließung wurde die Zahl der Waschwasserportionen um eine vermehrt.

Da bei diesen Versuchen die Dauer des Auswaschens keine Rolle spielte, außerdem ein Teil der Filtrate zur Analyse aufbewahrt wurde, so geschah das Auswaschen stets mit einem bestimmten Quantum einer jeden Wasserportion und zwar mit einer Menge, die dem Drittel des Volumens des Grundfiltrats entsprach. Die Quantitäten Schwefelsäure und Phosphorits wurden durch das Gewicht des verwendeten Grundfiltrats bestimmt. Die  $H_2SO_4$ -Konzentration betrug 20% der Menge des Grundfiltrats. Außerdem wurde jedesmal das Gewicht der verwendeten und erhaltenen Wasserportionen ermittelt. Die Aufschließungen wurden in folgender Weise durchgeführt:

Eine abgewogene Menge Phosphorit wurde in Wasser (oder Grundfiltrat) unter Umrühren mit  $H_2SO_4$  versetzt. Das Zufügen der Säure und das Umrühren dauerte eine halbe Stunde; hierauf wurde die Masse abfiltriert. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle I zusammengestellt. Im oberen Teile der Tabelle sind die Mengen der verbrauchten und erhaltenen Reaktionsstoffe angegeben; ferner sind die analytischen Größen zusammengestellt. In den Auszügen wurde das spezifische Gewicht und der  $P_2O_5$ -Gehalt (nach der Citrat-Methode) bestimmt. Ferner sind die  $P_2O_5$ -Mengen, welche den gefundenen spez. Gewichten reiner  $H_3PO_4$ -Lösungen angeführt. Das prozentuale Verhältnis des analytisch bestimmten  $P_2O_5$  Gehalts zu den letztgenannten tabellarischen Werten von  $P_2O_5$  wird in der Tabelle unter der Bezeichnung „Reinheitsquotient“ angeführt. Dieser analog einem in der Zuckerindustrie gebrauchten Begriff kann einigermaßen als Maßstab der Verunreinigungen der Auszüge dienen.

Die Zahlen dieser Tabelle zeigen in bezug auf die Grundfiltrate ein sukzessives Ansteigen der spez. Gewichte. Würde der  $P_2O_5$ -Gehalt den spez. Gewichten entsprechen, so hätten wir in diesen Auszügen Konzentrationen von 12–32%  $P_2O_5$ . Der tatsächliche  $P_2O_5$ -Gehalt wächst regelmäßig von 8,27–22,79 oder auch 28,33%  $P_2O_5$  im Grundfiltrat der 5. Aufschließung. Es wächst also der  $P_2O_5$ -Gehalt der Auszüge mehr als auf das Dreifache, wobei der Reinheitsquotient

<sup>2)</sup> Dies hat zweimal zu erfolgen: das erstemal mit einem bestimmten Volumen Wasser, das zweitemal mit einer beliebigen Menge Wasser bis zum Verschwinden der Reaktion auf  $P_2O_5$ . Ein derartiges vollständiges Auswaschen wurde bei jedem Niederschlag durchgeführt: es erlaubte einerseits die Vollständigkeit der Zersetzung zu beurteilen, andererseits auch die analytischen Ergebnisse zu kontrollieren, da die Summe der für die Zersetzungen verwendeten Mengen Phosphorsäure ( $P_2O_5$ ) der Summe von  $P_2O_5$  in allen Extrakten und im Schlamm gleichkommen mußte, was tatsächlich der Fall war.

Tabelle I.

Eigenschaften der Zersetzungsprodukte	Nummer der sukzessiven Aufschließungen und ihrer Produkte														Anmerkungen	
	1. Aufschließung			2. Aufschließung			3. Aufschließung			4. Aufschließung						5. Auf- schließung
	Grund- filtrat	1. Wasch- wasser	2. Wasch- wasser	Grund- filtrat	1. Wasch- wasser	2. Wasch- wasser	3. Wasch- wasser	4. Wasch- wasser	Grund- filtrat	1. Wasch- wasser	2. Wasch- wasser	3. Wasch- wasser	4. Wasch- wasser	5. Wasch- wasser		
Phosphoritgewicht, in g . . .	500,0			274,7					137,3						11,50	Phosphorit a. Saratow mit 19,55% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Kammersäure vom spez. Gew. 1,624
Schwefelsäure, in cm <sup>3</sup> . . .	213,68			117,3					58,6						4,91	
Genommen: Wasser oder Grundfiltrat oder Wasch- wasser, in g . . . . .	873,7	180,0		480,0	96,4	96,4			240,0	80,0	80,0	80,0	80,0		20,11	
Erhalten: Grundfiltrat oder Waschwasser, in g . . . .	540,0	218,7	361,7	289,3	101,15	106,3	2385,5		132,10	82,98	88,60	2251,1			5,88	
Erhalten: Schlamm, in g .	1006,8			546,5					269,8							
Zusammensetzung des Grundfiltrates u. der Waschwässer:																
Spez. Gewicht . . . . .	1,099	1,092	1,011	1,180	1,108	1,141	1,017		1,240	1,150	1,170	1,056	1,013	1,117	1,016	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> im Auszuge analy- tisch, in Proz. . . . .	8,27	7,68	0,79	14,62	8,99	11,12	1,30		18,88	12,47	14,23	5,03	1,02	10,15	1,27	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> im Schlamm analy- tisch, in Proz. . . . .	0,52			1,03					0,97							
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nach dem spez. Ge- wicht sollte sein: . . . .	12,30			20,87					26,71						28,33	
Reinheitsquotient . . . . .	67,2			70,0					70,6						70,5	

Phosphorit a. Saratow mit 19,55%  $P_2O_5$  Kammerdüre vom spez. Gew. 1,624

der Auszüge beinahe unverändert bleibt (zwischen 67,2 und 70,6<sup>o</sup> schwankend).

So zeigt der Versuch die Möglichkeit, den  $P_2O_5$ -Gehalt der Auszüge bis zu 28<sup>o</sup> zu erhöhen, ohne den Reinheitsquotienten zu erniedrigen!

Die Technik der Doppelsuperphosphatfabrikation hat das Prinzip der methodischen Auslaugung zum Teil schon, jedoch in anderer Form, angewendet. Gewöhnlich wird hierzu saures Superphosphat verwendet, welches  $\frac{1}{3}$  freie  $H_3PO_4$  enthält. Nach dessen Auslaugung mit Wasser gelingt es, einen starken Auszug vom spez. Gewichte 1,26–1,35 zu erhalten; als Rückstand bleibt reiner Gips<sup>3)</sup>. Dieser Auszug wird unmittelbar für Zersetzungen verwendet. Dies Verfahren ist scheinbar einfacher als das oben von uns beschriebene, hat aber folgende Nachteile:

1. Man hat hier mit festem Superphosphat zu tun; dahingegen muß das flüssige (und zwar ziemlich zähe) Produkt des ersten Verfahrens ein Überpumpen zulassen.

2. Die Ausnutzung der Schwefelsäure ist weniger vollständig, da die Zersetzung bis zum Monophosphat, das unfähig ist, mit einer neuen Portion Phosphorit zu reagieren, geführt wird; daher muß der Teil der Schwefelsäure, welcher zur Zersetzung der Beimengungen der Phosphorite verbraucht wird, beträchtlich steigen.

3. Die Quantität der Verunreinigungen, welche in den Auszug übergehen, ist bei der Herstellung von Superphosphat mittels konzentrierter Schwefelsäure, welche die unerwünschten Beimengungen energisch auflöst, viel höher.

Es war deshalb wünschenswert, den Prozeß der Extraktion von Superphosphat eingehender zu erforschen, was Gegenstand weiter angeführter Untersuchungen ist.

Die Versuche der Extraktion der Phosphorsäure aus Phosphorit mit verschiedenen Mengen  $H_2SO_4$  zeigten, daß die Mengen der Sesquioxyde, die in den Extrakt übergehen, von der Menge der zur Extraktion verwendeten  $H_2SO_4$  unabhängig sind. Ein anderes Bild wird jedoch erhalten, wenn bei konstanter Menge der Schwefelsäure deren Konzentration wechselt. Dies zeigt folgender Versuch:

Das Phosphorit wurde mit 20, 30, 40 und 50<sup>o</sup> iger Schwefelsäure in der Weise behandelt, daß abgewogene Mengen des ersteren in so viel Wasser aufgeschlämmt wurden, daß nach dem Versetzen mit  $H_2SO_4$  die Säure bis zur jeweilig gewünschten Konzentration verdünnt war, sodann wurden innerhalb 10 Minuten 75,19 ccm  $H_2SO_4$  zugegeben und während weiterer 5 Minuten umgerührt. Das durchreagierte Gemisch wurde auf einem Buchnertrichter abfiltriert und mit so viel Wasser gewaschen, daß die Gesamtkonzentration in der flüssigen Phase (unter Voraussetzung, daß keine Reaktion stattgefunden hat) 20<sup>o</sup> erreichte; das erhaltene Filtrat wurde analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle II.

Nr. der Aufschliefungen	Konzentration der $H_2SO_4$	Spez. Gewicht	$P_2O_5$	$(FeAl)_2O_3$	$(FeAl)_2O_3 \times 100$ $P_2O_5$	$P_2O_5$ nach dem spez. Gewicht	Reinheitsquotient	Anmerkungen
6	20	1,1110	8,40	1,16	13,8	13,57	61,90	Phosphorit aus Saratow $P_2O_5$ . . . 19,55 $(FeAl)_2O_3$ 4,67
7	30	1,1156	8,34	1,45	17,4	14,08	59,23	Schwefelsäure Spez. Gew. 1,8408
8	40	1,1077	7,08	1,31	18,5	13,20	53,63	Gewicht des Phosphorits 250 g.
9	50	1,1187	6,13	1,50	24,4	13,95	43,94	Volumen der Schwefelsäure 75,19 cm <sup>3</sup> .

Aus den Zahlen dieser Tabelle ist zu erkennen, daß mit der Erhöhung der Konzentration der  $H_2SO_4$  die Menge der in die Lösung übergegangenen Sesquioxyde — bezogen auf eine Einheit gelöster Phosphorsäure — stark gewachsen ist. Gleichzeitig ist der Reinheitsgrad der Auszüge von 61,90<sup>o</sup> bis auf 43,94<sup>o</sup> gesunken.

Weitere Versuche galten dem Prozesse der Extraktion des Superphosphats, um einen Vergleich der Superphosphatauszüge mit den nach der oben beschriebenen Methode erhaltenen Auszügen zu ermöglichen. Das Superphosphat Nr. 11 wurde aus demselben Phosphorit aus Saratow und Kammerensäure hergestellt, wobei dasselbe Verhältnis zwischen Phosphorit und Schwefelsäure eingehalten wurde, wie bei der Extraktion der Phosphorsäure, d. h. 48,81 g Monohydrat auf 100 g Phosphorit, oder 854,74 ccm Kammerensäure auf ein Phosphoritgewicht von 2 kg, so daß das erhaltene Produkt hauptsächlich nicht Calciummonophosphat, sondern freie  $H_3PO_4$  enthielt. Seine Zusammensetzung nach der Analyse war folgende:

Gesamt  $P_2O_5$  . . . . . 11,62<sup>o</sup>  
Wasserlösliche  $P_2O_5$  . . . . . 9,48<sup>o</sup>  
Wasserlösliche  $P_2O_5$  in <sup>o</sup>  
der Gesamtsäure . . . . . 81,58<sup>o</sup>.

Mit diesem Superphosphat wurden zwei Versuche durchgeführt. Der erste Versuch, welcher den Zweck hatte, die Geschwindigkeit des

Auswaschens der Phosphorsäure aus einer abgewogenen Menge Phosphorit zu bestimmen, soll hier nicht näher beschrieben werden. Er zeigte, daß die Phosphorsäure schon dann praktisch vollständig entfernt ist, sobald das Volumen der Waschwässer zwei Drittel vom Volumen des Grundfiltrats erreicht.

Im anderen Versuche wurde das Superphosphat Nr. 11 methodisch ausgelaugt, um einen angereicherten Extrakt zu erhalten. Eine abgewogene Menge Superphosphat wurde mit Wasser behandelt; mit dem erhaltenen Filtrat wurde eine zweite, dem Gewicht nach gleiche Menge Superphosphat ausgelaugt. So entstand ein zweites Filtrat, welches zur Auslaugung einer dritten Portion Superphosphat verwendet wurde usw. Im ganzen wurden fünf sukzessive Auslaugungen durchgeführt, deren Ergebnisse die Tabelle III zeigt.

Tabelle III.

Nr. des Grundfiltrats	Spez. Gewicht	$P_2O_5$	$(FeAl)_2O_3$	$P_2O_5$ nach dem spez. Gewicht	Reinheitsquotient
11	1,1113	6,87	—	13,60	50,51
12	1,2014	12,31	—	23,05	53,40
13	—	16,14	—	—	—
14	1,3313	19,17	5,45	34,95	54,84
15	1,3760	21,07	5,50	38,66	54,50

Die  $P_2O_5$ -Werte der Auszüge zeigen ein regelmäßiges Steigen des  $P_2O_5$ -Gehalts in dem Superphosphatextrakt. Von 6,87<sup>o</sup> im ersten Auszug wächst der  $P_2O_5$ -Gehalt bis zu 21,07<sup>o</sup> im fünften Auszuge. Dementsprechend wächst auch das spez. Gewicht, während der Reinheitsquotient zwischen 50–55<sup>o</sup> schwankt. Wenn wir diese Ergebnisse mit denjenigen vergleichen, welche in den Versuchen mit sukzessiven Aufschliefungen erhalten wurden (Tabelle I), so sehen wir, daß der vierte Auszug der Phosphoritaufschliefungen schon 22<sup>o</sup>  $P_2O_5$  enthält, während der fünfte Auszug aus Superphosphat nur 21<sup>o</sup>  $P_2O_5$  enthält.

Die Ergebnisse kurz zusammenfassend können wir behaupten, daß ohne Eindampfen, also mit Heizmaterialersparnis, es möglich ist, einen Extrakt zu erhalten, welcher bis zu 23<sup>o</sup>  $P_2O_5$  enthält (Auszug Nr. 4); dieser Auszug, welcher aus Phosphorit nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten ist, unterscheidet sich von den Superphosphatauszügen durch höheren Prozentgehalt an  $P_2O_5$  (bei gleicher Zahl sukzessiver Extraktionen) und durch höhere Qualität (geringerer Gehalt an Verunreinigungen, speziell  $Al_2O_3$  und  $Fe_2O_3$ ).

Die Aufgabe der Technik ist es, in einzelnen Fällen zu entscheiden, welche von den drei Methoden der Phosphorsäureauszugskondensationen (Eindampfen, sukzessive Aufschliefungen von Phosphorit oder Auslaugung von Superphosphat) den Eigenschaften der zu verarbeitenden Phosphorite und anderen lokalen Produktionsbedingungen am besten entspricht. [A. 212.]

## Aus Forschungsinstituten.

Das unter Leitung von Prof. P. Ssymank stehende Hochschularchiv der deutschen Studentenschaft in Göttingen hat durch Sammlung aller in Betracht kommenden Dokumente alter und neuer Zeit die Grundlage zur geschichtlichen Erforschung und Darstellung des gesamten Universitätswesens geschaffen. Die systematische Sammlung aller auf Hochschulangelegenheiten bezüglichen Schriftstücke, Broschüren, Bücher und Autographen, namentlich soweit sie sich in keiner deutschen Bibliothek finden, erfordert die Hilfe aller akademischen Kreise, Behörden sowie auch Privatpersonen. Dann wird es möglich sein, das Archiv zu einem Forschungsinstitut für Hochschulkunde auszugestalten. [B. T.] dn.

## Rundschau.

**Prüfung elektrotechnischer Starkstromerzeugnisse.** Die Prüfstelle des Verbandes deutscher Elektrotechniker, deren Aufgabe es ist, elektrotechnische Starkstromapparate, und zwar namentlich solche, die in die Hände von Laien gelangen, auf Antrag der Hersteller daraufhin zu prüfen, ob sie den vom Verband deutscher Elektrotechniker aufgestellten Bestimmungen in jeder Hinsicht entsprechen und somit als Erzeugnisse angesehen werden können, die Sicherheit gegen Unfälle und Feuergefahr bieten, hat bereits eine größere Zahl solcher Prüfungen ausgeführt und mehreren Firmen das Recht verliehen, die von ihnen hergestellten Apparate, welche den geprüften Erzeugnissen gleichen, durch das dem Verband gesetzlich geschützte Zeichen als den Verbandsbestimmungen entsprechend zu kennzeichnen. Es ist daher zu erwarten, daß in Kürze die Elektrizitätswerke nur noch solche elektrotechnische Erzeugnisse in ihren Versorgungsgebieten zulassen und die Installationsfirmen und -Händler nur noch solche Waren von den Herstellern beziehen werden, die das Prüfzeichen des Verbandes deutscher Elektrotechniker aufweisen oder durch ein von der Prüfstelle ausgestelltes Prüfzeugnis erkennen lassen, daß die von der Prüfstelle ausgeführte Systemprüfung bestanden wurde. Es liegt somit im Interesse aller Firmen, welche elektrotechnische Apparate herstellen, für die eine Prüfung durch die Prüfstelle in Frage kommt — das sind zurzeit Sicherungen mit geschlossenem Schmelzeinsatz, Dosenschalter, Steckvorrichtungen und Handlampen — diese der Prüfstelle des Verbandes deutscher Elektrotechniker zur Prüfung einzu-

<sup>3)</sup> Schüler, Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 767.