

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1905. Heft 4.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keils Nchf., G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, 1. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, 1. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## INHALT:

Die Entwicklung der Fabrikation chemischer Düngemittel 129.  
Walther Hempel, Studien über die Gewinnung des Phosphors 132.  
Dagobert Landenberger, Das neue englische Patentgesetz 136.  
Fritz Krull, Die Griffin-Mühle 137.

## Referate:

Elektrochemie 139; — Zuckerindustrie 143; — Gärungsgewerbe 144; — Firnisse, Lacke, Harze 148.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Wien 150; — Englands Import und Export; — London; — Vereinigte Staaten von Nordamerika 151; — Die Petroleumfelder Californiens 152; — Handelsnotizen 153; — Personalnotizen; — Neue Bücher: — Bücherbesprechungen 155; — Patentlisten 156.

## Verein deutscher Chemiker.

Bezirksverein Mittelfranken: E. Jordis, Kieselsäure und Silikate; Über Kolloide. Prof. Dr. Busch, Neue gravimetrische Bestimmung der Salpetersäure; — Rheinischer Bezirksverein; — Oberrheinischer Bezirksverein: Dr. E. Köhner-Mannheim, Synthetisches Caffein 159; — Prof. Dr. Curtius-Heidelberg, Ein neuer Ausblick in die Chemie der Proteinstoffe; — Bezirksverein Sachsen-Anhalt; — Märkischer Bezirksverein; — Bezirksverein Belgien 160.

## Die Entwicklung der Fabrikation chemischer Düngemittel.

Eine Gabe zum 26. Januar 1905

zur

### Feier des 25 jährigen Bestehens des Vereins deutscher Düngерfabrikanten.

„Wenn heut' ein Geist herniederstiege!“ So könnten wir heute mit Uhl and. 25 Jahre nach Gründung des V. D. D. F. ausrufen. Wie würde heute unser Altmeister Justus Liebig staunen, wenn er sähe, wie seine im Jahre 1840 zum Ausdruck gebrachten Ideen verwirklicht worden sind, was würden diejenigen sagen, die die Düngerindustrie mit gründen und aufbauen halfen, und die seit 25 Jahren nicht mehr unter uns sind. Sie alle würden sich des Eindruckes nicht erwehren können, daß die Düngerindustrie dank der Initiative des V. D. D. F. Riesenfortschritte gemacht hat. Liebig'scher Geist und Liebig'sche Forschungsmethoden herrschen in unserer Industrie. Es sind gerade nicht epochemachende Erfindungen gewesen, wie es z. B. in den mit der Düngerindustrie verwandten Schwefelsäurefabrikation, mit dem Kontaktverfahren, der Fall war, sondern in der Stille, kaum beachtet von der Mitwelt, aber sicher und erfolgreich, schritt unsere Industrie dem vorgesetzten Ziele, sich zu vervollkommen, entgegen.

Bei Jubiläen ist es Gebrauch, einen Rück-

blick auf die Vergangenheit zu werfen. Breitet auch über manche Fabrik noch das Geheimnis seine dichten Schleier, so liegen doch die Fortschritte, die im allgemeinen gemacht sind, klar zutage. Alle Wandlungen, welche die Düngerfabrikation im Laufe ihres Bestehens durchgemacht, alle Verbesserungen, die sie mit dem Fortschreiten von Wissenschaft und Technik erfahren, die Förderung, die ihr durch Fachgenossen zuteil geworden, das alles läßt sich leider in Kürze nicht wiedergeben. Es umfaßt ein Material, das Bände füllen würde, und es kann deshalb hier nur eine flüchtige Skizze gegeben werden.

Wir können zwei Zeiträume in der Durchführung der Liebig'schen Ideen unterscheiden: von 1855—1880 und von 1880—1905. Die Periode von 1840—1855 liegt im Auslande, wenn schon 1851 die erste landwirtschaftliche Versuchsanstalt (Möckern) entstand, der bald andere folgten. Anstalten, deren Arbeit von segensreichem Einflusse auf die deutsche Düngerindustrie war. England war es, das zuerst die Bedeutung des Vorschlages von Liebig, aus Rohphosphaten und Schwefelsäure Superphosphat herzustellen, erkannte. Erst ums Jahr 1850 wurde man bei uns auf diese Industrie aufmerksam, und zwar machte Julius Kühn mit der Fabrikation von Knochenmehlsuperphosphat im Kleinen als Erster den Anfang, aber erst

von Mitte der 50er Jahre ab konnte man von wirklichen Fabrikbetrieben sprechen. Geleitet von Schülern Liebig's, brachten sie teils mit Schwefelsäure aufgeschlossene Knochenphosphate, teils Superphosphate auf den Markt, welche mit aufgelösten stickstoffhaltigen Substanzen und mit Kalisalzen versetzt, den Landwirten als „Dünger“ unter Gehaltsgarantie angeboten wurden. Diese Düngemittel traten mit den vielen damals bestehenden Knochenmühlen, aber auch mit dem Perugano in Konkurrenz. Aus kleinen Anfängen entwickelte sich die Düngerindustrie unter schwierigen Verhältnissen bis zur gegenwärtigen Machtentfaltung; wurden doch 1904 über 20 Mill. Zentner Superphosphat allein und in Mischungen mit Nährsalzen hergestellt. —

Die Fabrikation des Superphosphats ist der bedeutendste und ausgedehnteste Zweig der chemischen Düngerfabrikation, ihr verwandt ist der älteste Handelsdünger, das Knochenmehl, das gedämpft und aufgeschlossen benutzt wird. Das Abfallprodukt der Stahlfabrikation, die Thomasschlacke, ist seit 1879 ein mächtiger Konkurrent der genannten Düngemittel geworden; sie vermochte sie jedoch nicht zu verdrängen, der Superphosphatkonsum vielmehr ist immer noch gestiegen. Die Thomasschlacke steht und fällt mit der Stahlfabrikation. Die direkte Herstellung eines ähnlichen Düngemittels ist wohl möglich, aber nach noch kürzlich gemachten Erfahrungen verhindern die hohen Fabrikationskosten den Absatz. Die Verarbeitung der Thomasschlacke gehört nicht eigentlich in die chemische Düngerindustrie hinein; sie ist mechanischer Art; hier soll nur konstatiert werden, daß in der Zerkleinerungsweise bis heute nicht geringe Verbesserungen getroffen sind.

Die Fabrikation von Präzipitat, zuerst 1860 in Saarau betrieben, rentiert sich nicht mehr. Die Doppelsuperphosphatfabrikation — Aufschluß von Phosphat mit Phosphorsäure, aufgebaut auf Lahnphosphorite —, die 1872 aufkam, wie auch die Herstellung von Phosphorsäuredüngesalzen, waren nicht von langer Dauer; jetzt liefert sie in Deutschland nur noch eine einzige Fabrik; als Nebenprodukt fällt hier Superphosphatgips. Dafür ist aber die Anreicherung von Superphosphaten durch Zusatz von wasserlöslicher Phosphorsäure in einzelne Betriebe aufgenommen.

Schwefelsaures Ammoniak, schon seit 1839 als Düngemittel bekannt, der 1831 eingeführte Salpeter und die Kalisalze sollen hier nur insofern genannt sein, als sie allein und in Mischung mit Superphosphat gesteigerte Verwendung finden.

Die Technik der Superphosphatfabrikation ist im großen und ganzen eine ziemlich einfache, wie sie uns Schuch in seinem bekannten Buche vorführt. Phosphate werden zu feinem Mehl gemahlen und mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß die Masse, das Superphosphat, noch verarbeitungsfähig bleibt. Der Bezug der Phosphate erfolgt nach wie vor vom Auslande; Amerika, Afrika und verschiedene Inseln mit ihren reichen Schatzkammern versorgen uns, und immer noch tritt neues Material mit neuen Eigenschaften auf.

Rufen wir uns einige Daten aus dem Entwicklungsgange der Düngerindustrie in das Gedächtnis!

- 1841 wird zum ersten Male Perugano nach Deutschland gebracht;
- 1860 kommt Bakerguano, Jarvisguano und Estremaduraphosphat in den Handel;
- 1864 beginnt man Lahnphosphorit, zu verwenden und Perugano aufzuschließen;
- 1865 importiert man Maldenguano und Caceresphosphat;
- 1868 kommt auf kurze Zeit Navassaphosphat auf den Markt, ferner zum ersten Male Süd-Carolinaphosphat;
- 1870 kommt Mejillonesguano in den Handel;
- 1871 Knochenasche;
- 1878 verarbeitet man kanadische Apatite, Sombbrero- und Curacaophosphat;
- 1881 kommt Arubaphosphat;
- 1886 Sommeosphosphat;
- 1892 Floridaphosphat, das 1888 aufgefunden wurde;
- 1896 Tennesseeosphosphat, Algierphosphat und Damaralandguano aus Deutsch-Südwestafrika;
- 1899 Gafsaosphosphat;
- 1900 Christmasphosphat und
- 1902 Oceanphosphat.

Die alten Mahlgänge sind durch Mühlen besserer, teils sehr sinnreicher Konstruktion verdrängt (Kugelmühlen, Griffinmühle, Kentmühle, Clarkmühle, Kugelrohrmühle, Urmühle). Die Mischarbeit wurde im Anfange der Superphosphatfabrikation in die Erde eingelassenen, gemauerten Gruben durch Menschenhand vorgenommen. Diese Verhältnisse bestanden bis 1880; dann kamen Mischmaschinen auf, welche die Mischung besser und billiger bewerkstelligten und durch Anfügung von geschlossenen Kammern oder Kellern Gelegenheit schafften, die Aufschlußgase abzuleiten. Man war zu dieser Anlage gezwungen, als die guten Rohstoffe, wie Guanos und Knochenphosphate, knapp wurden und zu Mineralphosphaten mit abweichender Zusammensetzung und anderen Eigenschaften gegriffen werden mußte. Von diesem

Zeitpunkte ab nahm der chemische Teil der Superphosphatfabrikation einen Aufschwung, Chemie und Physik kamen zu Ehren.

Je weiter man in die Materie eindrang, desto mehr erkannte man, daß noch vieles unklar war, und daß nur durch Zuhilfenahme jener Wissenschaften die Industrie sich entwickeln konnte. Welche Unsumme von Arbeit liegt z. B. in den Protokollen der Analytisch-technischen Kommission des V. D. D. F., gar nicht oder wenig bekannt geworden der übrigen chemischen Welt!

Das frische heiße Superphosphat wird auf Lager gebracht, wo es erkaltet, um dann zerkleinert zu werden. Auch hier wurde die Handarbeit bald, nachdem man die Natur des Superphosphats erkannt hatte, durch Zerkleinerungs- und Siebmaschinen ersetzt. Als die Düngerstreumaschinen aufkamen, mußte die Beschaffenheit des Superphosphats eine andere werden, die bisherige weiche Ware ballte sich in ihnen zusammen und schmierte, diese Eigenschaft mußte ihm genommen werden. Es entstanden die Darrn in den verschiedensten Formen, und hiermit trat man in ein neues Stadium der Superphosphatbereitung ein. Neue Schwierigkeiten entstanden, die erst nach und nach überwunden wurden. Es galt, die Temperaturen zu studieren, die das Superphosphat vertragen konnte, ohne Phosphorsäureverlust zu erleiden. War doch auch inzwischen die Zusammensetzung der Superphosphate infolge Verwendung von Mineralphosphaten eine andere geworden, indem man es jetzt mit Eisenoxyd und Tonerde, Feinden der wasserlöslichen Phosphorsäure, zu tun bekam. Die Menge der freien Säure im Superphosphat spielte jetzt eine Rolle. Außerdem hatte man für Entfernung der durch Hitze auftretenden sauren Gase zu sorgen. Um diese Zeit errichtete man Kondensations- und Absorptionsanlagen, in denen die Aufschlußgase ( $\text{SiF}_4$ , HF) unschädlich gemacht wurden, damit man der Gewerbepolizei und den lieben Nachbarn nicht in Konflikt kam.

Die gedarrte Ware genügte allen Ansprüchen, aber die Öfen und der Darrprozeß selbst waren teuer, und man sann auf Verbilligung. Man knüpfte an die Trockenversuche der Silesia in Breslau vom Ende der 80er Jahre an. Man schloß das Phosphat mit stärkerer Säure als bisher auf, um dem Superphosphat nur den Wassergehalt zu geben, der in der gedarrten Ware, die mit 50-grädiger Säure aufgeschlossen wurde, vorhanden war, und nahm einen Überschuß von freier Phosphorsäure durch Zusatz von leicht zersetzbaren Phosphaten weg. Die maschinelle Einrichtung hierzu traf Dr. Klip-

per t. Das neuere Trockenverfahren ist wohl in jede Superphosphatfabrik übergegangen.

Mit der Zerkleinerung des Superphosphats ist immer eine Siebung verbunden. An Stelle von Stachelwalzen und Desintegratoren ist die Schabemaschine getreten, die beste Zerkleinerungsmaschine der Gegenwart. Das Arrangement von Zerkleinerung und Siebung ist jetzt so getroffen, daß man die kombinierten Maschinen an die betreffende Arbeitsstelle führt und elektrisch antreibt; elektrische Motore sowie automatische Anlagen sind sehr in Aufnahme gekommen.

Schaufelte man früher die fertige Ware von unten zu kleinen Haufen auf, so geschieht jetzt die Füllung der Schuppen mittels Hängebahnanlagen von oben. Mit zunehmender Trockenheit des Superphosphats ist man ohne Nachteil auf die 4—5fache Lagerungshöhe gekommen.

Das sind wesentliche Verbesserungen, die man sich früher nicht träumen ließ.

Das Superphosphat als solches bildet aber, wie wir wissen, nur einen Teil der Fabrikation; große Mengen, verschieden nach dem Absatzgebiet, werden zu Mischungen mit schwefelsaurem Ammoniak, Salpeter und Kalisalzen verbraucht, wozu wieder besondere Trocknen-, Zerkleinerungs-, Sieb- und Mischanlagen nötig sind. Das Ammoniaksuperphosphat wurde zuerst 1860 hergestellt und ist nach und nach so beliebt geworden, daß es die Salpetersuperphosphate nahezu verdrängt hat. Die noch bis in die 80er Jahre hinein verwendeten organischen Stickstoffdünger, wie Horn- und Blutmehl, behaupten heute nur noch ein ganz bescheidenes Absatzgebiet.

Peru- und Damaralandguano finden roh und aufgeschlossen großen Absatz.

Der gewaltige Fortschritt, den die Düngerindustrie in den letzten 25 Jahren gemacht hat, ist nur dadurch möglich geworden, daß, wie gesagt, die Fabrikation wissenschaftlich betrieben wurde, und zwar hauptsächlich auf Anregung der 1892 gegründeten Analytischen Kommission, die 1899 zu einer Analytisch-technischen Kommission erweitert wurde, und ferner unter Mitwirkung der Dünger-Versuchsanstalt Hamburg-Horn. Ihnen kommt ein großes Verdienst um die Düngerindustrie zu. Wie verschleiert war vordem noch z. B. die Rückgangsfrage, und wie klar sieht man heute darin. Ja, wir sind jetzt sogar imstande, einen event. Rückgang zu prognostizieren und unsere Maßregeln darnach zu treffen. Wir wissen jetzt auch, daß es außer Eisenoxyd und Tonerde noch Silikate sein können, die lösliche Phosphorsäure unlöslich

machen. Die Untersuchungsmethoden, der Analytisch-technischen Kommission, dienten als Grundlage zu den Internationalen Untersuchungsmethoden für Kunstdünger.

Die Superphosphatfabrikation bildet heute eine Großindustrie in des Wortes vollster Bedeutung, ihre Entwicklung einen Beleg für die Leistungen auf wissenschaftlichem und technischem Gebiete. Ein „Glückauf“ ihrer Zukunft!

## Studien über die Gewinnung des Phosphors.

(Vortrag gehalten am 27./11. der Hauptversammlung des Bezirksvereins Sachsen und Anhalt des Vereins deutscher Chemiker.)

Von WALTHER HEMPEL.

(Eingeg. am 17./12. 1904.)

Der Phosphor wurde bekanntlich von dem Alchymisten Brand in Hamburg zufällig entdeckt. Im Anfang des vorigen Jahrhunderts gab es eine große Zahl von kleinen Phosphorfabriken in Deutschland, welche aus Knochen Phosphor gewannen, aber nicht mehr als 4% auszubringen vermochten. Im letzten Viertel des vergangenen Jahrhunderts deckten drei Fabriken den gesamten Bedarf an Phosphor. Albright & Wilson in Oldbury bei Birmingham, Coignet & Sohn in Lyon und Morro Phillips in Philadelphia. In England soll man ein Ausbringen von etwa 8% nach der alten Methode erreicht haben.

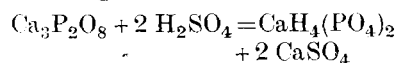
Die amerikanische Fabrik hat der Redner 1882 gesehen, es wurde nach dem Verfahren von Nicolas Pelletier aus Phosphoriten Phosphor dargestellt. Da man gleichzeitig als Hauptfabrikation die Darstellung von Superphosphaten ausführte, so fügte sich die Phosphorgewinnung höchst zweckmäßig in den Betrieb ein. Zur Destillation wurden Muffeln verwendet, die den bei der Zinkgewinnung benutzten sehr ähnlich waren. Vergeblich hat der Vortragende versucht, in die Fabrik in Oldbury Eintritt zu erlangen, da sie niemand den Zutritt gestattet.

In der gesamten Literatur finden sich nur ganz ungenügende Angaben über die Temperatur, welche zur Reduktion des Phosphors nötig ist, ebenso war die Zusammensetzung der dabei auftretenden Gase völlig unbekannt. Es war das die Veranlassung, daß der Redner einen seiner Schüler, Herrn Richard Müller aus Dresden, zum Zweck der Erlangung der Würde eines Doktor Ingenieurs eine Experimentaluntersuchung ausführen ließ. Die in nachfolgendem gegebenen Zahlenwerte sind von Müller

gefunden und in seiner Doktordissertation veröffentlicht.

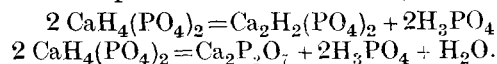
Zunächst wurde der Nicolas Pelletier-Prozeß einer genauen Untersuchung unterworfen. Nach demselben werden Knochen verbrannt, die zurückbleibende Knochenasche mit Schwefelsäure aufgeschlossen und mit Wasser ausgezogen, die so erhaltenen Laugen werden eingedampft, wobei sich ein Teil des Gipses abscheidet. Die konz. Lauge wird mit der nötigen Reduktionskohle gemischt, getrocknet und destilliert. Studiert man die einschlägige Literatur, so findet man, daß die Angaben über die zum Aufschluß der Knochenasche zu verwendende Menge von Schwefelsäure sehr voneinander abweichen.

Während die einen mit der theoretischen Menge auskommen wollen, schlagen die anderen Überschüsse bis zu 50% vor. Da die Schwefelsäure und die gebildeten Sulfate bei hoher Temperatur von der Kohle reduziert werden, so erschien es von Wichtigkeit, zu versuchen, ob es möglich sei, Laugen mit ganz geringen Gehalten an Sulfaten und freier Schwefelsäure herzustellen. Dabei zeigte es sich, daß es unmöglich ist, mittels der theoretischen Menge von Schwefelsäure die Knochenasche so zu zersetzen, daß nach der Gleichung:



nur Monocalciumphosphat neben Gips vorhanden ist.

Will man die gesamte Phosphorsäure in Lösung bringen, so muß man sehr erhebliche Überschüsse an Schwefelsäure anwenden. Neutralisiert man in den aus der Aufschlußmasse gewonnenen Laugen die überschüssige Schwefelsäure mit Barythydrat, so daß die Lauge keinerlei freie Schwefelsäure mehr enthält, so findet man, daß beim Eindampfen wieder freie Säure auftritt, indem die Reaktion zu den umkehrbaren Prozessen gehört. Es läßt sich dies leicht durch zwei Titrationen unter Anwendung von Methylorange und Phenolphthalein feststellen. Die sauren Phosphate wirken wohl auf Phenolphthalein aber nicht auf Methylorange, während die freie Schwefelsäure und Phosphorsäure bekanntlich auf Methylorange reagieren. In konz. Laugen setzen sich Monocalciumphosphat in Dicalciumphosphat und freie Phosphorsäure beim Eindampfen um:



Eine genaue Untersuchung der Schwefelsäuregehalte, welche die Laugen beim Eindampfen zurückhalten, ergab, daß die Ver-