

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.

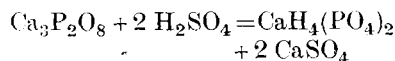
Die amerikanische Fabrik hat der Redner 1882 gesehen, es wurde nach dem Verfahren von Nicolas Pelletier aus Phosphoriten Phosphor dargestellt. Da man gleichzeitig als Hauptfabrikation die Darstellung von Superphosphaten ausführte, so fügte sich die Phosphorgewinnung höchst zweckmäßig in den Betrieb ein. 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.

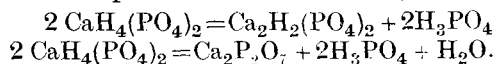
Zunächst wurde der Nicolas Pelletier-Prozeß einer genauen Untersuchung unterworfen. Nach demselben werden Knochen verbrannt, die zurückbleibende Knochenasche mit Schwefelsäure aufgeschlossen und mit Wasser ausgezogen, die so erhaltenen Laugen werden eingedampft, wobei sich ein Teil des Gipses abscheidet. 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.

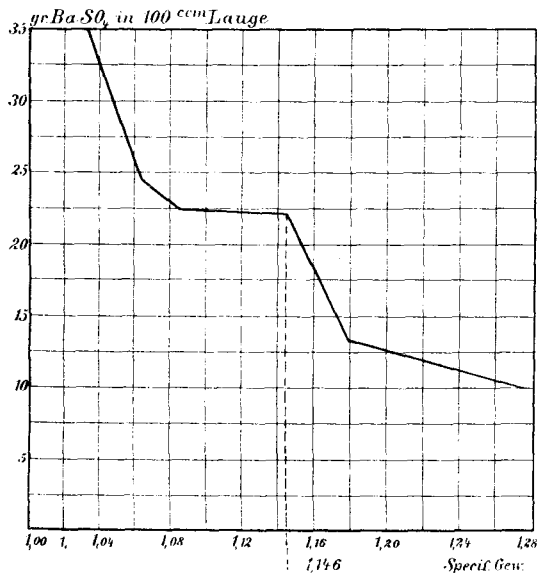
Will man die gesamte Phosphorsäure in Lösung bringen, so muß man sehr erhebliche Überschüsse an Schwefelsäure anwenden. Neutralisiert man in den aus der Aufschlußmasse gewonnenen Laugen die überschüssige Schwefelsäure mit Barythydrat, so daß die Lauge keinerlei freie Schwefelsäure mehr enthält, so findet 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-

minderung derselben keineswegs umgekehrt proportional der Konzentration erfolgt.

Im nebenstehendem Diagramm sind die erhaltenen Resultate eingetragen:



Merkwürdigerweise zeigt die Kurve zwei Knicke. Eine weitere Konzentration als bis zum spez. Gew. 1.28 ist zwecklos, weil dann bereits phosphorsaure Salze auszukristallisieren anfangen. Es ist demnach nicht möglich, den Schwefelsäuregehalt weiter herunter zu drücken als bis zu 4,2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entspre-

chend 10 g schwefelsaurem Barium, durch Fällung aus 100 cc Flüssigkeit erhalten. Anfangs bot es sehr große Schwierigkeit, einen passenden Apparat herzustellen, mittels welchem man ohne Verluste den Phosphordestillationsprozeß im Kleinen durchführen konnte. Es zeigte sich, daß Retorten aus hessischer Tiegelmasse sehr bedeutende Verluste an Phosphor ergaben, indem der Phosphor-

dampf durch die Wandungen diffundierte, so daß es unzweifelhaft ist, daß die geringen Ausbeuten, welche beim alten Phosphorgewinnungsverfahren erzielt werden, zum größten Teil auf diese Ursache zurückzuführen sind. Porzellanretorten zeigten den Übelstand, daß der destillierende Phosphor sich in so erheblicher Masse im Hals der Retorten verdichtete, daß dieser wiederholt völlig verstopft wurde, so daß die Retorten explodierten. Eine weitere Schwierigkeit ergab sich dadurch, daß die entweichenden Gase, wegen ihrer Selbstentzündlichkeit, häufig Explosionen verursachten, die die Apparate zerstörten. Das vollständige Ansammeln des gesamten reduzierten Phosphors gelang erst nach vielen vergeblichen Versuchen. Es zeigte sich, daß es unmöglich war, mittels wiederholten Waschens mit Wasser den Phosphor vollständig aus den Gasen herauszubringen. Feiner Phosphorstaub ging unkondensiert durch eine lange Reihe von Waschflaschen. Schließlich wurden alle Schwierigkeiten überwunden, als man zur Filtration der Gase von unten nach oben durch eine feinkörnige Schicht eines Materials von gleichmäßiger Körnung schritt.

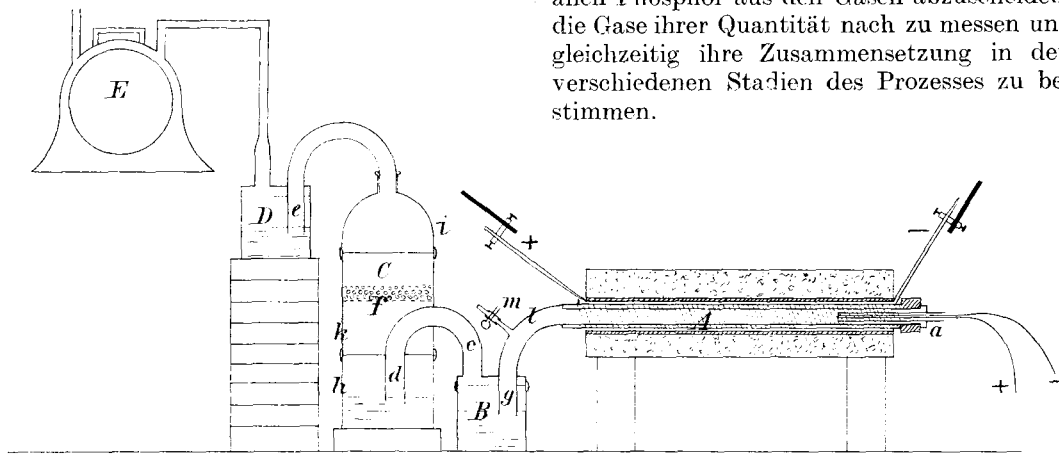


Fig. 2.

Der Apparat besteht aus dem elektrischen Röhrenofen A, den Vorlagen B, C, D und der Gasuhr E. Die Destillation erfolgt in dem elektrischen Ofen A in einer Porzellanröhre, welche mit einem 8,5 m langen, 1 mm starken Nickeldraht spiral-

förmig umwickelt ist. An den Enden ist der Nickeldraht doppelt genommen, so daß er nur da zum Glühen kommt, wo er am Porzellanrohr aufliegt. Das Porzellanrohr

besteht aus dem elektrischen Röhrenofen A, den Vorlagen B, C, D und der Gasuhr E. Die Destillation erfolgt in dem elektrischen Ofen A in einer Porzellanröhre, welche mit einem 8,5 m langen, 1 mm starken Nickeldraht spiral-

steckt in einem etwas weiteren Rohr aus hessischer Tiegelmasse. Dieses Rohr ist in Kieselgur in einen gewöhnlichen Holzkasten eingesetzt. Es stellte sich dabei heraus, daß die Haltbarkeit des Nickeldrahtes wesentlich größer wird, wenn man den Draht mit Porzellanmasse überstreicht. In das eine Ende des Porzellanrohres wurde mittels eines Stopfens aus Graphitmasse und Braunsteinkitt (Gemisch von Wasserglas und fein gepulvertem Braunstein) in einer Porzellanröhre ein Le Chatelliersches Thermoelement eingesetzt, um die im Ofen herrschende Temperatur beobachten zu können, an das andere Ende war mittels Braunsteinkitt ein gläserner weiter Vorstoß angekittet.

Obwohl man nach dem Vorgang von Heraeus Porzellanröhren sehr schön mittels eines Bandes von dünner Platinfolie erhitzen kann, wurde dennoch von dieser Erwärmungsart abgesehen, da die Porzellanröhren bei der starken Hitze, die zur Durchführung des Prozesses nötig ist, durch den dreibasisch phosphorsauer Kalk stark angegriffen werden und darum nicht mehrere Male benutzt werden können. Elektrische Widerstandsheizung mittels staubfrei ausge siebten, etwa 3–5 mm großen Kohlenstücken (Kryptol), war für diese Versuche ausgeschlossen, da man in dieser Weise nicht imstande ist, ganz bestimmte gleichmäßige Temperaturen in der ganzen Länge einer Röhre zu erzeugen.

Zum Zweck der Kondensation des Phosphors schloß sich an den elektrischen Ofen ein Waschgefäß B, dasselbe war hergestellt aus einem weiten Glas (Batterieglass), auf welches mittels eines Gummibandes ein Blechdeckel mit den Röhren c und g luftdicht aufgesetzt war. Das Rohr g tauchte etwa 2 mm unter Wasser. An die Waschflasche B schloß sich das Gasfilter C. Dasselbe besteht aus einem weiten Glas h und einer abgesprengten Flasche i, die mittels Gummibandringen an den Blechzylinder k luftdicht angesetzt sind. Der Zylinder k hat in der Mitte ein Sieb l angelötet, auf welchem ein Material von gleichförmiger Korngröße so hoch aufgeschichtet wird, als notwendig ist, um alle festen Teilchen zurückzuhalten. Zu diesem Zwecke wurden böhmische Granaten von etwa 2–3 mm Größe mit großem Nutzen verwendet.

An das Glasfilter C schloß sich eine zweite Waschflasche D, welche gestattete, die Leistungen des Filters zu kontrollieren. Das Rohr g der ersten Waschflasche hatte ein kleines, schwaches Messingrohr m eingelötet, um die Entnahme von Gasproben

während der verschiedenen Stadien des Prozesses zu ermöglichen.

Nach einer Anzahl von vergeblichen Versuchen gelang es schließlich, in dem beschriebenen Destillationsapparat den Prozeß durchzuführen und genau zu studieren. Es zeigte sich, daß alle etwa vorhandene Schwefelsäure nach der Reduktion, bei der Temperatur zwischen 300–600°, als schwefelige Säure entweicht. Bei etwa 700° sind die entwickelten Gase brennbar. Die erste Spur Phosphor tritt bei etwa 740° auf, die eigentliche Destillation beginnt jedoch erst bei 960°: bei 1170° war der Destillationsprozeß in der Hauptsache nach zu Ende. Gasförmiger Phosphorwasserstoff war nicht vorhanden.

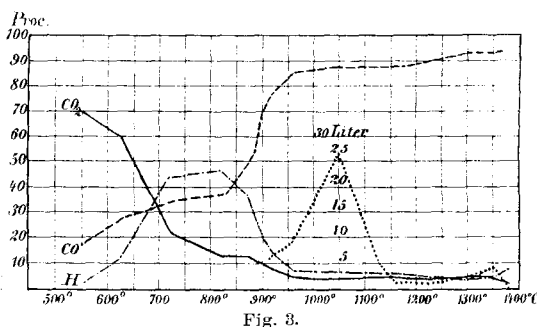


Fig. 3.

Die Diagramme in Fig. 3 zeigen die Zusammensetzung der entwickelten Gase. Im Anfang besteht das Gasgemisch aus Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Die Kohlenoxyd- und Wasserstoffentwicklung hat ihre Ursache in der Reduktion der vorhandenen Schwefelsäure und des Wassers durch die Kohle.

Nach Eintritt der Reduktion des Phosphors bestehen die entwickelten Gase der Hauptsache nach aus Kohlenoxyd. Die punktierte Linie entspricht den Quantitäten des entwickelten Gases in Litern, sie dürfte den Quantitäten des reduzierten Phosphors proportional sein. Die Hauptmenge des Phosphors destilliert demnach bei einer Temperatur von etwa 1050°.

Es gelang, insgesamt etwa 92,5% des Phosphors auszubringen, die der Theorie nach hätten erhalten werden sollen.

Merkwürdig ist, daß ein erheblicher Teil des produzierten Phosphors nicht zusammengeschmolzen werden kann, was wahrscheinlich seinen Grund in dem Auftreten von festem oder flüssigem Phosphorwasserstoff hat. Diese Ansicht findet eine Stütze in der Tatsache, daß die unfiltrierten Gase sehr zur Selbstentzündung neigen, was nach dem sorgfältigen Filtrieren nicht mehr der Fall ist. Die Ausbeutebestimmung des Phos-

phors wurde in der Weise gemacht, daß man den zusammenschmelzbaren Phosphor als solchen wog, die nicht zusammenschmelzbaren Rückstände des Destillats jedoch mit Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydierte und als pyrophosphorsaures Magnesium wog.

Da es von Interesse schien, zu untersuchen, ob man in vorteilhafter Weise Metaphosphorsäure mit Kohle zu Phosphor reduzieren könnte, so wurde ein Versuch in der Weise angestellt, daß man mit Phosphorsäure getränkte Kohle in einem Porzellanrohr zwischen zwei Schichten von reiner Kohle brachte. Es wurden dann zuerst die Schichten von reiner Kohle zum Glühen gebracht und hierauf die mit Phosphorsäure getränkte Kohle erhitzt. Hierbei zeigte sich, daß nur sehr wenig zusammenschmelzbarer Phosphor gewonnen werden konnte, hingegen erhebliche Quantitäten einer braunen, flockigen Masse entstanden, die wir geneigt sind, als festen Phosphorwasserstoff anzusehen. Aus Mangel an Zeit war es jedoch nicht möglich, die Natur dieser Masse zu erforschen.

Jedenfalls lehrte der Versuch, daß es unpraktisch sein würde, Phosphorsäure mit Kohle zu reduzieren, wenn es sich um die Darstellung von Phosphor handelt.

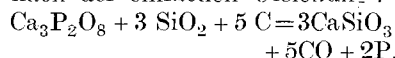
#### Verfahren von Wöhler.

Bekanntlich hat Wöhler den Vorschlag gemacht, die Gewinnung der Gesamtmenge des in den Knochen enthaltenen Phosphors dadurch zu ermöglichen, daß man dem metaphosphorsauren Kalk so viel Kieselsäure zusetzt, daß nach der Destillation kieselsaurer Kalk vorhanden ist.

Seine Vorschläge haben in früheren Zeiten keine praktische Verwertung gefunden, da man keine Retorte herstellen konnte, die der Einwirkung des gebildeten kieselsauren Kalkes bei der dabei nötigen hohen Temperatur genügend zu widerstehen vermochten. Der Prozeß hat jedoch die allergrößte Bedeutung erhalten, seitdem man die Elektrizität billig genug erzeugen kann, um sie für die Durchführung des Prozesses zu benutzen.

Da bei der Phosphordarstellung mittels Elektrizität die Erhitzung von innen erfolgt, so fällt damit die Schwierigkeit, die in der Undichtheit der alten Retorten gegeben war, völlig hinweg, man ist imstande, jede Temperatur, die in Frage kommen kann, mit Leichtigkeit zu erreichen, und kann darum direkt vom dreibasisch phosphorsauren Kalk ausgehen und diesen lediglich durch Kieselsäure zersetzen.

Der Theorie nach verläuft der Prozeß dann nach der einfachen Gleichung:



Zum Studium des Prozesses wurde derselbe Apparat angewendet, der in der Fig. 2 gezeichnet ist, und ein Gemisch von 5 T. Knochenasche, 1,5 T. geglähte Holzkohle und 3 T. Sand destilliert.

Es zeigte sich, daß die erste Gasentwicklung bei 700° begann. Brennbare Gase treten bei 1000° auf, bei 1150° zeigte die Grünfärbung der Flamme, daß die ersten Spuren von Phosphor reduziert wurden, bei 1200° trat der erste Phosphor in sichtbarer Quantität auf, bei 1300° war der Prozeß in vollem Gange, bei 1450° war der Prozeß zu Ende.

92% des vorhandenen Phosphors konnte durch Destillation aus der Masse entfernt werden. 8% des Phosphors war in den Rückständen in einer nicht mehr gewinnbaren Form, möglicherweise als Calciumsilikophosphat vorhanden.

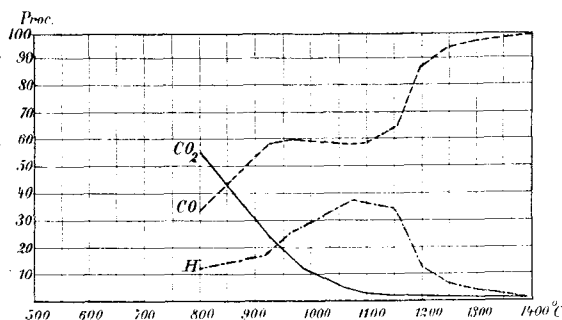


Fig. 4.

Fig. 4 zeigt die Diagramme der entwickelten Gase.

Um zu sehen, ob bei Anwendung noch höherer Temperaturen die Gesamtmenge des Phosphors gewinnbar sein würde, wurde ein Teil der gleichen Mischung in einem Kohlerohr direkt mit dem Flambogen erhitzt; es wurde aber, obgleich man die Temperatur auf 1525° steigerte, ein Destillationsrückstand mit dem gleichen Phosphorgehalt erhalten. Es ist hiernach wahrscheinlich, daß sich eine Silikophosphorsäure bildet, welche durch SiO<sub>2</sub> nicht mehr zerlegbar ist.

Sehr bemerkenswert ist, daß in dem nach dem Wöhlerprozeß dargestellten Phosphor sehr wenig von dem Körper vorhanden ist, welcher das Zusammenschmelzen des Phosphors verhindert, so daß die Ausbeuten an weißem Phosphor sehr hohe sind. Da die Destillationsmischung leicht frei von chemisch gebundenem Wasserstoff hergestellt werden kann, so findet der Gedanke, daß der feste Phosphorwasserstoff die Ursache

für das Auftreten der unzusammenschmelzbaren Massen ist, einen anderweiten Stützpunkt.

Das elektrische Verfahren ist in Deutschland von mehreren Fabriken aufgenommen worden, so daß bereits heute etwa  $\frac{1}{3}$  der Gesamtphosphorproduktion bei uns erzeugt wird.

Die Destillationsapparate bestehen aus vollkommen gasdichten, aus Eisenblech hergestellten Zylindern, die mit Chamotte ausgefüllt sind. Im unteren Teile derselben sind starke Kohlenelektroden eingeführt. Die beim Prozeß entstehenden Rückstände werden als flüssige Schlacke kontinuierlich entfernt, ebenso wird die Destillationsmischung durch eine passende Einrichtung kontinuierlich zugeführt. Wählt man nun die Verhältnisse so, daß der ganze Ofen sich auf den Siedepunkt des Phosphors erhitzt, so enthalten die ausströmenden Gase den gesamten reduzierten Phosphor.

Wichtig für die Durchführung des Prozesses wird sein, daß alle zugeführten Materialien möglichst frei von chemisch gebundenem Wasserstoff sind. Die Kondensation des Phosphors dürfte zweckmäßig in einem Apparat ausgeführt werden, bei welchem die letzten Quantitäten von Phosphor durch ein ähnliches Gasfilter zurückgehalten werden, wie wir es zu unseren Versuchen benutzten.

Man kann den Wöhlerprozeß sehr leicht als Vorlesungsexperiment zur Anschauung bringen, wenn man sich des in Fig. 5 gezeichneten Apparats bedient.

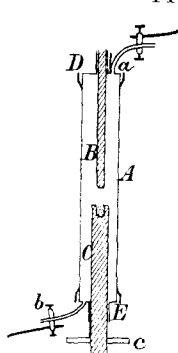


Fig. 5.

A ist ein gewöhnlicher zylindrischer Gaslampenzylinder, der oben und unten durch zwei Messingklappen geschlossen wird. Die Abdichtung der Kappen an dem Gaszylinder erfolgt mittels zweier überzogener Gummibandringe. In der Mitte der oberen Kappe ist ein oben geschlossenes Messingrohr eingelötet, dessen Größe so gewählt ist, daß eine gewöhnliche Lichtkohle, wie sie für Bogenlampen gebraucht wird, fest eingesteckt werden kann, außerdem ist seitlich ein schwaches Kupferröhrchen a eingelötet, welches das Zuleiten von Wasserstoff gestattet und gleichzeitig als Zuführungsleiter für den elektrischen Strom dient.

Die untere Kappe hat in der Mitte ein etwas weiteres Messingrohr, in welchem mit gleitender Reibung ein zweites Messingrohr bewegt werden kann. In dieses zweites

Messingrohr ist ein am oberen Ende ausgehöhltes Stück Lampenkohle eingesetzt. Um das Messingrohr bequem fassen zu können, ist an dasselbe unten eine kreisrunde Holzscheibe e aufgesetzt. Der ganze Apparat wird mittels zweier Klemmen an einem gewöhnlichen eisernen Stativ befestigt.

Die untere Kappe hat ferner ein zweites eingelötetes dünnes Kupferrohr, welches zur Stromabführung dient und gleichzeitig zur Ableitung des Wasserstoffs benutzt wird.

Will man den Apparat vorführen, so bringt man in die Höhlung der unteren Kohle etwas von dem Destillationsgemisch aus phosphorsauerem Kalk, Kohle und Kieselsäure und leitet nach dem Zusammensetzen des Apparates zunächst von oben aus durch das Rohr a Wasserstoff durch den Zylinder, bis alle Luft verdrängt ist. Bildet man hierauf, nach dem Einschalten des elektrischen Stromes, den Bogen, so fängt der Phosphor nach wenigen Augenblicken an zu destillieren, was man leicht dadurch zeigen kann, daß der Wasserstoff mit grüner Flamme brennt: nach kurzer Zeit beschlägt sich der ganze Zylinder mit abgeschiedenem, braunem Phosphor. Löscht man dann die Wasserstofflampe aus, so macht sich die Destillation des Phosphors auch durch den Geruch auf ziemliche Entfernung bemerkbar.

## Das neue englische Patentgesetz.

Von Dr. DAGOBERT LANDENBERGER.

(Eingeg. d. 6./12. 1904.)

Bekanntlich wurde im Jahre 1902 eine wesentliche Abänderung des englischen Patentgesetzes beschlossen. Die neuen Bestimmungen sind nunmehr vom 1. Januar 1905 an in Kraft getreten. Es dürfte deshalb von Interesse sein, hier in Kürze die wesentlichen Unterschiede des neuen Gesetzes gegenüber dem bisher geltenden Rechtszustande zu erörtern, umsomehr, da jährlich ungefähr 3000 Patentanmeldungen in England von deutschen Anmeldern herrühren.

Das bisher in England herrschende Recht bezüglich den Schutz des gewerblichen Eigentums beruhte hauptsächlich auf dem Gesetz vom 25./8. 1883 über Patente, Muster und Handelsmarken, und zwar bezieht sich hauptsächlich der Abschnitt 2 dieses Gesetzes auf den Schutz von Erfindungspatenten.

Hiernach sind in England patentfähig; neue Erfindungen, welche Vorrichtungen und Apparate, chemische Verfahren, mechanische Verfahren, Chemikalien und chemische Produkte und industrielle Erzeugnisse betreffen.

Eine Prüfung auf Neuheit fand bisher im Erteilungsverfahren von amtswegen nicht statt, und der Kontrolleur hatte nur dann das Recht, eine Anmeldung zurückzuweisen, wenn der Gegenstand schon längst dem Allgemeingebrauch angehört