

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1905. Heft 9.

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**, Schweidnitzerstr. 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 Nachf., G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **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:

Klippert: Die Entwicklung der Technik in der Düngerindustrie von Anfang bis auf die heutige Zeit 321.
Paul Rohland: Über Beziehungen zwischen der Löslichkeit des Calciumsulfats und der Hydratation des Gipses und des Portlandzements 327.

Gebr. Ruhstrat: Experimentierschaltafel für elektrochemische Arbeiten 331.
Elektrothermische Verfahren zum Schmelzen von Eisen und zur Erzeugung von Eisen 332.

Referate:

Physiologische Chemie 334; — Apparate und Maschinen 338; — Metallurgie und Hüttenfach: Metallbearbeitung 340; Zuckerindustrie 346; — Stärke und Stärkezucker 348; — Fette, fette Öle und Seifen 349; — Kautschuk, Guttapercha, Zelluloid 353; — Firnisse, Lacke, Harze; — Ätherische Öle und Riechstoffe; — Farbenchemie 354.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Roheisenproduktion der Welt 357; — Der Außenhandel Frankreichs; — Die chemische Industrie Italiens 1904; — Der Ackerbau in den Vereinigten Staaten 358; — Die Baumwollrente im Jahre 1903; — Goldküste; — Bulgarien; — Sachsen; — Stuttgarter Lebensversicherungsbank a. G. (Alte Stuttgarter); Handelsnotizen 360; — Dividenden; — Personalnotizen; — Neue Bücher 361; — Bücherbesprechungen 362; — Patentlisten 364.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Hannover: Dr. Kühn: Über Versicherungswesen 367.

Die Entwicklung der Technik in der Düngerindustrie von Anfang bis auf die heutige Zeit.

(Vortrag, gehalten in Berlin den 26.1. 1905 zur Feier des 25-jährigen Bestehens des V. D. D.-F.)

Von Dr. KLIPPERT, Glienken b. Stettin.

(Eingeg. d. 4.2. 1905.)

Gestatten Sie mir, daß ich Ihnen vom Standpunkte der technisch-wissenschaftlichen Berater und Leiter auf den Werken der chemischen Düngerindustrie Deutschlands an dieser Stelle einen kurzen Rückblick gebe, in welcher Weise die Fabrikation der künstlichen Pflanzennährstoffpräparate in den Betrieben verläuft, die den vornehmlichsten Bestand in dem Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten bilden, d. h. in der Superphosphatindustrie.

Von den Herren Vorrednern ist bereits darauf verwiesen, daß unsere Industrie auf den Lehren des genialen und berühmtesten Chemikers aller Zeiten *Justus von Liebig* aufgebaut ist. Bekannt ist ferner, daß *Liebig* gegenüber dem Stickstoff hauptsächlich den Ersatz der mineralischen Nährstoffe im Boden und von diesem wiederum den Ersatz an Phosphorsäure besonders im Auge hatte. In dieser Richtung blieb er nicht bei der Empfehlung der Anwendung des Knochenmehls als Düngemittel stehen, sondern namentlich als größere Quantenstickstoffarmer, aber phosphorsäurereicher Guanos

nach Deutschland kamen, und er sich davon überzeugt hatte, daß die Phosphorsäure in diesen nur sehr langsam zur Wirkung kam, da schritt er dazu, das Aufschließen dieser Phosphorsäureträger zu empfehlen. So entstand die eigentliche Superphosphatindustrie, nachdem bereits in England und auch in Deutschland auf einzelnen Werken zeitweise versucht war, Knochenmehl und Knochenasche mit Schwefelsäure zu behandeln. Gerade der Umstand, daß *Liebig* für die Aufschließung der Phosphate eintrat, gab den Anlaß, daß diese Fabrikationsmethode sehr bald in weiten Kreisen Eingang fand, und daß Superphosphatfabriken zunächst an den Orten errichtet wurden, wo Abfallschwefelsäure der Montanindustrie in reichlicher Menge vorhanden und billig zu haben war. Bald darauf wurden auch Superphosphatfabriken unabhängig von der Abfallsäure an anderen Punkten errichtet; sei es daß man auf ihnen selbst Schwefelsäurefabriken errichtet, oder daß man die Schwefelsäure aus benachbarten industriellen Etablissements bezog.

Diese Fabrikation der Superphosphate in ihrer allmählichen Entwicklung von Anfang bis auf die heutige Zeit in kurzer Weise zu schildern, soll den Gegenstand meines heutigen Vortrages bilden.

Die Theorie der Superphosphatfabrikation, also der chemische Prozeß, welcher dieser Fabrikation zugrunde liegt, ist an

und für sich sehr einfacher Natur. Die Rohmaterialien der Superphosphatfabrikation — die Rohphosphate — enthalten als Hauptbestandteil die Phosphorsäure in Form von dreibasisch phosphorsaurem Kalk, welcher in Wasser unlöslich und deshalb für die Pflanzen als Nahrung unverdaulich ist. Die Aufgabe des Superphosphatfabrikanten ist es, diese Phosphorsäure der Rohphosphate in eine in Wasser lösliche Form zu bringen. Erreicht wird dies Ziel durch Behandlung der Rohphosphate mit Schwefelsäure. Zwei Teile des Kalks werden durch die Schwefelsäure als Gips gebunden, während ein Teil Kalk mit der Phosphorsäure als einbasischer oder saurer phosphorsaurer Kalk als eine in Wasser leicht lösliche Verbindung verbunden bleibt. Dieses chemisch veränderte Produkt wird kurzweg Superphosphat benannt. Der Einfachheit des Chemismus entsprechend waren auch die ersten Superphosphatfabriken sehr primitiver Natur. Es waren bis zum Jahre 1870 schon eine ganze Reihe solcher Superphosphatfabriken entstanden, welche wohl schon größere Mengen von Superphosphat herstellten, aber gleichwohl die Bezeichnung „Fabriken“ in dem heutigen Sinne nicht verdienten. Wenn ich Sie bitten darf, sich mit mir im Geiste in eine solche Superphosphatfabrik der damaligen Zeit zu versetzen, so vermissen wir zunächst jede maschinelle Einrichtung, wir gewahren nur 3 Schuppen, von denen der eine zur Aufnahme der Phosphate, der andere für die Aufschließung, der dritte für das Superphosphat bestimmt ist. Um dem Ganzen eine industrielle Signatur zu verleihen ist das Dach des Aufschließschuppens mit einigen Abzugsluken für die beim Aufschließen entstehenden Dämpfe und Gase ausgerüstet. Als Handwerkszeug dienten Schippen, Hacken, Karren, Krücken, Besen und einige Standsiebe. Die innere Einrichtung bestand aus einem verbleiten Schwefelsäurereservoir, einigen verbleiten Meßkästen und 3—4 in die Erde eingelassenen Gruben von runder oder viereckiger Form. Diese Aufschließgruben wurden anfänglich aus Chammottesteinen, welche in heißem Teer gekocht waren, gemauert unter Verwendung von Teerkitt als Mörtel. Später verwendete man einfach hartgebrannte Steine; als weiteren technischen Fortschritt führte man gußeiserne Kästen von 26 mm Wandstärke ein, die in die Erde eingelassen waren und mit dem Fußboden bündig abschnitten.

Der Gang der Fabrikation war nun folgender:

In die Grube wurde eine bestimmte Quantität Schwefelsäure 50—52° Bé. hineingelassen,

gleichzeitig wurde das erforderliche Quantum Phosphatmehl abgewogen und neben der Grube aufgeschüttet. Während nun drei Mann mittels eiserner Krücken die Schwefelsäure umrührten, warf der vierte Mann mit der Schippe das Phosphatmehl nach und nach in die Säure. Die Masse verdickte sich bald und wurde fest, noch ehe der letzte Rest Phosphatmehl zugesetzt war. Um trotzdem ein gleichmäßiges Gemisch zu erhalten, wurde nun die Ware mehrere Male von der einen Seite der Grube auf die andere hinübergeharkt. Alsdann wurde mit Karren das rohe Superphosphat in den Lagerschuppen gefahren und auf hohe Haufen geworfen. So blieb dasselbe ca. 4 Wochen liegen, wurde hierauf durch Handsiebe abgesiebt, und das Superphosphat war für den Versand fertig. Richtig aufgeschlossen blieb beim Absieben fast nichts zurück, da die anfangs entstehenden Knollen so lange mit der Rückseite der Schippe geklopft wurden, bis auch diese durch das Sieb hindurchmarschierten. Auf diese Weise mit ausschließlicher Handarbeit konnte man ein verhältnismäßig gut trockenes, einigermaßen feines, streubares und gut aufgeschlossenes Superphosphat erzielen, wenn dieser ideale Zustand auch nicht immer erreicht wurde. — Die Handarbeit in den ersten Fabriken war nur deswegen durchführbar, weil die damals in Betracht kommenden Rohmaterialien in gemahlenem Zustande geliefert wurden, oder wenigstens so fein, daß ein Absieben durch Handsiebe genügte und etwaige Siebrückstände mittels Handwalzen zerkleinert werden konnten. Als Säure kam natürlich nur Handelssäure von in der Nähe liegenden Schwefelsäure- oder fiskalischen Werken in Betracht. Als Phosphate dienten vorzugsweise Knochenkohlenstaub aus Zuckerfabriken und Bakerguano. Letzterer ist typisch für alle Guanosorten von Inseln des Stillen Ozeans; dahin gehören Malden, Jarvis, Howland, Fanning, Sidney usw. Alle diese Substanzen waren mehr oder weniger fein, untermischt mit kleinen Knollen, so daß die vorher gekennzeichnete Handarbeit immer noch durchführbar war. Auch Mejillonesguano, welcher 1871 in größeren Mengen in den Handel kam, wurde in dieser Weise verarbeitet. Man empfand es aber schon als große Unbequemlichkeit, die Guanos mit Handsieben zu präparieren, es fanden daher Ende der 60er Jahre in einigen Fabriken der Kollergang, das Quetschwalzwerk und die Holzstampfen als erste maschinelle Zerkleinerungsmaschinen der Superphosphatfabrikation Eingang.

Erst als andere Phosphate in Form von großen und harten Stücken oder Phosphate

von mineralischem Charakter wie Sombbrero, Lahnnphosphorit, Canada- und norwegischer Apatit, Navassaphosphat, mexikanischer Guano, Rockphosphat, Süd-Carolinaphosphat, Knochenasche, Curaçaoephosphat, Arubaphosphat usw. auf dem Markt erschienen, machte sich das Bedürfnis nach anderen Mahleinrichtungen geltend. Ende der 60er und Anfang der 70er Jahre fanden infolgedessen Mahlgänge in Verbindung mit Steinbrecher, Walzwerk, Siebvorrichtung usw. Verwendung in der Düngerindustrie. Gleichzeitig erkannte man, daß die Feinheit des Mahlguts eine wesentliche Rolle für den Aufschließungsprozeß bildete, dergestalt, daß je feiner das Mahlgut war, um so besser die Aufschließung und trockener das Superphosphat ausfiel. Dem Bestreben eine maschinelle Vorrichtung zum Zerkleinern und Absieben der rohen Superphosphate zu schaffen, entsprach die Einführung der Schleuder oder des Desintegrators in die Düngerfabriken. Natürlich funktionierte dieser Apparat nicht gleich überall zur Zufriedenheit der Fabrikanten, da bekanntlich nur richtig aufgeschlossene Superphosphate einer Verschmierung durch Schlag und Stoß entgehen können. So standen ungefähr die Verhältnisse bis zum Jahre 1880. Die Superphosphatfabrik war ausgerüstet mit einer Mahleinrichtung und einem Desintegrator, beides angetrieben durch eine Lokomobile; nur vereinzelt war eine stationäre Dampf- und Kesselanlage vorhanden, und zwar da, wo man mit weit-ausschauendem Blick eine rasche Entwicklung der maschinellen Einrichtungen vorausah.

Gestatten Sie mir, hier die Frage einzuschalten, in welcher Weise und nach welchem Prinzip wurde nun die eigentliche Aufschließung bewirkt? Hatte jede Fabrik einen wissenschaftlich gebildeten Chemiker, welcher nach chemischen Grundsätzen die erforderliche Schwefelsäuremenge bestimmte, oder ermittelte man das Aufschließungsverhältnis auf empirische Weise? Nun, im ersten Stadium der Superphosphatfabrikation war es der Kaufmann, der sein eigener Chemiker war; er führte von dem betreffenden Guano mehrere parallele Probeaufschließungen mit wechselnden Mengen Säure aus, ließ aldaam die am besten ausgefallenen Probehaufen durch einen Handelschemiker oder eine landwirtschaftliche Versuchsstation untersuchen und arbeitete fortan nach dem auf diese Weise gewonnenen Rezept das vorhandene Quantum dieses Guanos auf, um beim Eintreffen einer neuen Ladung denselben Weg wieder zu beschreiten. Daß dem Fabrikanten dabei Enttäuschungen

mannigfacher Art nicht erspart blieben, lag auf der Hand. Indessen war der Weg insofern gangbar, als zu jener Zeit von einem kontinuierlichen Betrieb keine Rede war; konnten sich doch viele Fabriken darauf beschränken, im Frühjahr und Herbst nur je 3 Monate zu fabrizieren.

Trotz der gutartigen Phosphate mit wenig Eisenoxyd und Tonerde machte sich mehr und mehr das Bedürfnis nach ständiger analytischer Kontrolle innerhalb des Betriebes geltend, so daß vom Jahre 1880 ab, bei einzelnen Fabriken war das schon in den 60er Jahren der Fall, wohl fast jede Fabrik einen Chemiker anstellt, um die sich immer mehr entgegenstellenden Schwierigkeiten des Betriebes zu überwinden und die garantierten Nährstoffgehalte innehalten zu können. Es war dies schon deshalb nötig, weil die immer zunehmende Konkurrenz und die dadurch verursachten niedrigen Preise ein exaktes Arbeiten gebieterisch forderte. Dazu kam, daß einige Fabriken infolge der hohen Preise von ausländischen Guanos und Phosphaten sich gezwungen sahen, Lahnnphosphorite, welche bis dato nur in Wetzlar, Biebrich und nahegelegenen Fabriken verarbeitet wurden, aufzuschließen. Ich selbst habe von 1881 bis 1883 in der Superphosphatfabrik von Carl Köthen in Freiberg i. Sachsen namhafte Mengen Lahnnphosphorite von 65—70% nach folgender einfachen Methode mit Erfolg aufgeschlossen:

„Das gemahlene Rohphosphat wurde langsam, unter fortwährendem Umrühren, in die kalte Säure von 49—50° Bé. einge tragen. Die Masse wurde, sobald die Temperatur auf 50—60° gestiegen war, sofort in noch flüssigem Zustande ausgefahren oder ausgeschüttet, ganz dünn ausgebreitet und mit einem Rechen fortwährend solange durchgereicht, bis die Masse erkaltet und erstarrt war. Überläßt man die Masse in der Aufschließungsgrube sich selbst, so steigt die Temperatur rapid bis 120°, das Superphosphat wird rasch fest, hat ein helleres Aussehen, und die Zersetzung resp. das Zurückgehen ist schon eingetreten. Es bilden sich gleichzeitig durch diese Zersetzung größere Mengen freier Phosphorsäure, welche das Trocknen des Superphosphats verzögern. Dagegen zerfällt das nach dem geschilderten Verfahren dargestellte Phosphoritsuperphosphat nach zwei Tagen sehr fein, wird sehr trocken und ist so gut wie nicht zurückgegangen. Die direkt nach der Aufschließung angefahrene dünne gelegte Masse ist den anderen Morgen vollkommen kalt und fest. Die dünne

Schicht wird zusammengeschaffelt und allmählich höher, aber locker gelegt und kann dann nach Verlauf von weiteren 2—3 Tagen desintegriert werden. Man hat nur während der Behandlungsweise darauf zu achten, daß die Ware absolut kalt bleibt; selbst bei nur geringer Erwärmung tritt ein Zusammenbrennen der Ware und gleichzeitig ein Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure ein.“

Mit den Lahnhosphoriten trat der Rückgang an löslicher Phosphorsäure zum ersten Male in die Erscheinung. Man hatte allerdings hier und da schon vorher bei Mischungsdüngern einen durch den Calciumcarbonatgehalt des verwendeten Gips verursachten Rückgang wahrgenommen hatte. Gleichzeitig gewahren wir bei jenen und bei ähnlichen Materialien wie Canada- und Norwegischem Apatit, Florida- und anderen mineralischen Phosphaten bei der Aufschließung gasförmige Chlor- und Fluorverbindungen, welche die Nachteile der Aufschließung in offenen Gruben deutlich erkennen lassen. Nicht nur trat eine Belästigung der Arbeiter ein, auch die Nachbarn wurden aufmerksam, sodaß maschinelle Vorrichtungen zum Aufschließen konstruiert werden mußten. Ende der 70er und Anfang der 80er Jahre finden wir die Pallenbergschen Aufschließmaschinen schon vielfach in den Fabriken verbreitet. Dies waren ursprünglich geneigte mit Schnecke versehene Zylinder, später flache, gußeiserne mit Rührarmen versehene Schalen, in welchen das Gemisch von Säure und Rohphosphat ca. 2—3 Minuten gerührt und dann in untergestellte Karren oder Kippwagen abgelassen wurde; die entstehenden Gase wurden vermittelst eines Holzschlots durch das Dach abgeführt. Solange man Guanos und solche Rohphosphate verarbeitete, welche von der Säure leicht und rasch angegriffen werden, genügten diese Maschinen einigermaßen. Allerdings fehlte die poröse lockere Beschaffenheit den Produkten, weil durch das zu lange Rühren der größte Teil der Kohlensäure ausgetrieben wurde. Man ging deshalb zum Kellerbetrieb über, einsteils, weil die immer mehr eingeführten harten Mineralien wie Canada, Pebbel und namentlich Florida usw. zur Zersetzung eine höhere Temperatur erheischten, die durch Lagern des frischen Superphosphats im Keller während der Dauer von ca. 12 Stunden besser erreicht und zusammengehalten werden konnte, andernteils, weil durch die hermetisch verschlossenen Keller bei rationell angelegten Ventilationskanälen eine Belästigung der Arbeiter während der Aufschließung vermieden wird.

Wenn der Bau dieser Keller, wie z. B. bei der Union seit 1892, so ausgeführt wird, daß jeder Keller 2 mit Ventilationen versehene Kanäle von je 1 qm Querschnitt besitzt, welche je nach Bedarf mit dem Schornstein oder mit der Kondensationsanlage verbunden werden können, so erhält man nicht nur durch das intensive Absaugen der Wasserdämpfe ein trockeneres Superphosphat, sondern die Luft ist auch während des Entleeren der Keller so, daß die Arbeiter dadurch verhältnismäßig wenig belästigt werden. Ganz ohne jede Unbequemlichkeit geht es nicht ab. Wie schon angedeutet, war man seit Ende der 80er Jahre gezwungen, zum Unschädlichmachen der entstehenden Chlor-, Fluor- und sonstigen Verbindungen Kondensationsvorrichtungen zu schaffen: dieselben bestehen zumeist aus gemauerten Kammern oder Türmen, welche mittels Körting-scher Düsen mit Wasser beriesel werden. Die entstehende Kieselfluorwasserstoffssäure wird nutzbringend auf Kieselfluornatrium verarbeitet, das durch seinen Verkaufswert die Kondensationskosten deckt und noch einen kleinen Nutzen hinterläßt. Als Aufschließmaschine für den Kellerbetrieb hat sich die Lorenz'sche Maschine am besten bewährt, welche wohl mit einigen Konstruktionsverbesserungen heute noch allgemein im Betriebe ist. Ob die später von Dr. Lorenz Nachfolger angeordneten Hochkeller zum bequemen Entleeren Eingang in die Praxis gefunden haben, ist mir nicht bekannt geworden; dagegen sind unter dem Kellerboden angebrachte Transportbänder zur raschen Entleerung der Keller vielfach im Betriebe. So lagen die Verhältnisse in den Jahren 1890 bis 1894: Die Superphosphatfabrik besitzt Mahlvorrichtungen, maschinelle Aufschließmaschinen mit Keller, Abzugs- und Kondensationsvorrichtungen für die Dämpfe und Gase und Desintegratoren oder Stachelwalzwerke für die Zerkleinerung der Superphosphate. Inzwischen erschienen die Kugelmühlen auf der Bildfläche, alsdann Kugelmühlen in Verbindung mit Rohrmühlen, Griffimühlen, Pendelmühlen, neuerdings Kentmühlen, Mörsermühlen usw. Die Griffimühle dürfte zur Zeit unter den Mahlvorrichtungen den ersten Rang in Deutschland einnehmen, daneben sehen wir Staub- und Absaugungs-Vorrichtungen verschiedener Konstruktion, von denen sich diejenigen von B e t h - Lübeck gut bewährt haben; moderne Transporteinrichtungen, wie Hängebahnen, Drahtseilbahnen in Verbindung mit Fahrstühlen, Entladevorrichtungen usw. werden installiert, nicht nur zur Förderung der Rohmaterialien zu den Mahlwerken,

den Kohlen zu den Dampfkesseln, sondern auch zum Transport der desintegrierten und gesiebten Superphosphate in die Lagerhallen. Als wesentlicher Fortschritt dabei muß hervorgehoben werden, daß das Superphosphat bei dieser Gelegenheit zugleich in den Hängewagen hochgehoben und von oben abgekippt wird, wodurch seine Qualität wesentlich verbessert und Arbeitslöhne in hohem Maße erspart werden. Mit der Einführung der modernen Transportmitteln beginnt ein neuer Abschnitt in der Superphosphatfabrikation. Hand in Hand damit greift die Elektrizität unterstützend ein und gestattet überall da maschinelle Vorrichtungen einzuschalten, wohin man bisher nur sehr schwierig oder gar nicht mit Transmissionsantrieben gelangen konnte. Die Transportmittel und die Elektrizität wirken als wohlütiges Bindeglied versöhnend, ausgleichend und ergänzend zwischen den Maschinen und Apparaten, welche wir bis jetzt kennen gelernt haben. Alle Räume sind hell und freundlich erleuchtet, überall in den entlegensten Teilen der Fabrik arbeiten die von der elektrischen Zentrale aus gespeisten Elektromotoren sicher und geräuschlos; aber noch ist ein Übelstand vorhanden, welcher eine gewisse Disharmonie in den geordneten Gang der Fabrikation hineinbringt, das ist die Frage, in welcher Weise behandelt man die rohe Kellerware, um ein gutes, feines, trockenes und doch rationell aufgeschlossenes Superphosphat in der einfachsten und schnellsten Weise zu erhalten?

Darüber hat man sich schon seit Jahren den Kopf zerbrochen, und zur Lösung dieser Frage sind eine ganze Reihe von Verfahren entstanden, welche sämtlich darauf abzielten, in kürzester Zeit ein trockenes und gut streubares Superphosphat zu erhalten. Die Anregung hierzu gab in erster Linie das Florida-phosphat, welches seit Ende der 80er Jahre bis in die neuere Zeit hinein neben Tennessee, Algier und Gafsaphosphat das Hauptrohmaterial für die Superphosphatfabrikation abgab. Superphosphate aus diesen mineralischen Phosphaten charakterisieren sich dadurch, daß sie eine zu große Menge freier Phosphorsäure enthalten und dadurch an Trockenheit zu wünschen übrig lassen. Den einfachsten Weg, diese Schwierigkeit zu überwinden erblickte man in dem Darren; es entstanden nacheinander eine Anzahl mechanisch betriebener Darren, die *Zimmermannsche Rütteldarre*, die *Unionsdarre*, diejenige von *Möller & Pfeiffer usw.*, man darre jetzt durchweg jedes Superphosphat, während man früher nur Teilquanten gedarrt hatte. Aber es zeigte

sich gar bald, daß man auf diese Weise wohl wasserärmer, aber an freie Phosphor- und Kieselfluorwasserstoffsäure reichere Superphosphate erzielte, welche scheinbar trocken, in hohem Grade befähigt waren Feuchtigkeit anzuziehen und daher die Säcke erst recht angriffen. Im Jahre 1896, als die Not am größten war, zeigte uns die *Silesia im entleimten Knochenmehl* ein Mittel, die *Florida- und ähnlichen Superphosphate* ohne Darren trocken und tadellos streubar zu machen, ohne daß die unlösliche Phosphorsäure stieg. Gleichzeitig waren inzwischen verschiedene *Tch-niker* unabhängig voneinander bemüht, Methoden aufzufinden, mit Hilfe deren ebenfalls ohne Darren gute Superphosphate dargestellt werden konnten.

So entstanden die Schabemaschine, die Unionsmaschine, das Verfahren von *Hey-mann & Nitsch* und andere. Es hat sich indes durch die Erfahrung herausgestellt, daß nur durch diejenigen Verfahren etwas Vollständiges erreicht werden kann, welche auf der Zerkleinerung der rohen Kellerware unter gleichzeitiger Abstumpfung der überschüssigen freien Phosphorsäure beruhen. Auch dieses Ziel ist erreicht worden. Wir sind heute in der Lage aus fast allen Rohmaterialien der Gegenwart ohne Darren, durch geeignete maschinelle Maßnahmen ein Superphosphat zu erzeugen, welches allen berechtigten Ansprüchen genügt. Es ist in allen Kreisen der Superphosphatindustrie die Erkenntnis durchgedrungen ist, daß die Trockenheit und Maschinenstreubarkeit der Superphosphate nicht vom Wassergehalt, sondern in erster Linie vom Gehalt der freien Säuren abhängig ist. Auch aus den Phosphaten der neuesten Zeit, *Christmas- und Ocean-Island-Phosphat*, werden tadellose Superphosphate von 20—21% wasserlöslicher Phosphorsäure erzielt.

Wie schon vorhin angedeutet hat natürlich das *Floridaphosphat* den Anstoß zu den soeben erwähnten Methoden gegeben; aber auch in einer anderen Beziehung hat das Florida- mehr als jedes andere Phosphat den Chemikern zu schaffen gemacht, nämlich durch seinen allzureichen Gehalt an Eisenoxyd und Tonerde, den Feinden jedes Superphosphatfabrikanten. Rückgänge an löslicher Phosphorsäure haben uns manchmal in unangenehmer Weise überrascht; und wenn es auch noch heute kein Mittel gibt, diesen Rückgang bei der Fabrikation im Großen zu vermeiden, so hat doch die analytisch-technische Kommission des Vereins Deutscher Düngeraufkanten durch ihre jahrelangen Untersuchungen und gesammelten Erfahrungen

die Ursachen und Bedingungen des Rückgangs festgestellt. Das Resultat dieser Arbeit ist vorläufig abgeschlossen und in den Sitzungsbroschüren niedergelegt worden.

In gleicher Weise hat die chemische Wissenschaft, die treue Begleiterin der Technik, regen Anteil genommen an all den technischen Fortschritten der Superphosphatfabrikation von Anfang bis auf die heutige Zeit; ca. 120 wissenschaftlich gebildete Chemiker und Techniker sind heute in deutschen Düngerfabriken tätig und haben die Superphosphatfabrikation aus dem Stadium des Probierens emporgehoben zu einer durch chemische Gesetze geregelten systematischen Fabrikationsweise. Die in allen größeren Fabriken eingeführte kontinuierliche Arbeitsweise basiert auf genauen Generalanalysen der betreffenden Rohphosphate. Die Methoden zur Untersuchung der Rohmaterialien und Fabrikate sind von der analytisch-technischen Kommission wissenschaftlich durchgearbeitet und zu einer Broschüre vereinigt, welche bereits in der dritten Auflage erschienen ist. Aber auch dann ist eine moderne Superphosphatfabrik der heutigen Zeit zu einer gleichmäßigen Fabrikationsweise gezwungen, wenn sie eigene Schwefelsäurefabriken besitzt. Die Schwefelsäurefabrikation ist in immer steigender Weise von der Superphosphatindustrie aufgenommen worden. Es sei mir daher gestattet, hier darüber einige Worte einzuschalten. Wie Ihnen allen bekannt ist, kommen als Rohmaterial für diese Industrie Schwefelkiese von ca. 50% Schwefel in Betracht, die abgeröstet werden. Die schweflige Säure wird in Bleikammern zu Schwefelsäure oxydiert. Lange Jahre hindurch war von einer wesentlichen Änderung dieser Fabrikationsmethode nichts zu verspüren, bis durch die Fabrikation des Schwefelsäureanhydrids die Techniker der Bleikaminermethode aus ihrem süßen Schlummer jäh aufgeweckt wurden, indem die bestehenden Schwefelsäure-Fabriken sich durch die neuen durch Patente geschützten Methoden in ihrer Existenz bedroht sahen.

So wurde auch in der Schwefelsäurefabrikation der Anstoß zu fieberhafter Tätigkeit und der Ansporn zu Verbesserungen, Verbilligung, Vereinfachung usw. gegeben. Man suchte, auf verschiedenem Wege in demselben Kammerraum wesentlich größere Mengen Schwefelsäure darzustellen bei verminderter Salpetersäure- und Kohlenverbrauch. Ich nenne nur die Lungens-Rohrmann'schen Plattentürme, Kühl-

schächte, neue Glover- und Gay-Lussac-Konstruktionen, Tangentialsysteme, elektrisch betriebene Ventilatoren, automatische Säurehebungs - Vorrichtungen (Kestner'sche Pulsometer, Druckfässer von Schütz-Oggersheim, Drucklufthebetopf von Rabe) Potutapparat zur Einführung der Salpetersäure, die Fraipontschen Emulseure, die Verwendung von Wasserraub statt Wasserdampf, Herrershoff-sche Öfen u. a. m.

Es ist mir unmöglich, auf die Einzelheiten dieser Apparate näher einzugehen; so viel aber sei bemerkt, daß man durch geschickte Anwendung und Kombination der erwähnten Verbesserungen die Darstellung der Schwefelsäure nach dem alten Bleikammerverfahren derartig verbilligen kann, daß es gegenüber dem Anhydritverfahren, soweit es sich um Schwefelsäure von 50—60° Bé. handelt, auf absehbare Zeiten hinaus seine Berechtigung behalten wird. So hat auch die Technik der Schwefelsäurefabrikation namentlich in den letzten 10 Jahren durchgreifende Verbesserungen erfahren. Unzertrennlich miteinander verbunden, stellen die heutige Schwefelsäure- und Superphosphatindustrie einen mächtigen Teil der chemischen Großindustrie dar. Ca. 300 000 t Schwefelsäure werden gegenwärtig in eigenen Schwefelsäurefabriken der Superphosphatindustrie dargestellt.

Wenn ich nun zum Schlusse noch zum Vergleich mit der anfangs geschilderten Urfabrik ohne jede maschinelle Einrichtung eine mit allen Hilfsmitteln der Technik ausgerüstete Superphosphatfabrik der Gegenwart als Beispiel anführen und die Union in Glienken dazu wählen darf, so seien mir folgende Angaben gestattet:

Bei einer Produktion von 100 000 t Superphosphate im Jahr werden in der Superphosphatfabrik durchschnittlich 350 Arbeiter beschäftigt, d. h. für die Fabrikation, den Eingang sämtlicher Rohmaterialien und den Ausgang sämtlicher Fabrikate.

An Maschinen und Apparaten sind vorhanden: 3 Dampfmaschinen mit 750 effektiven PS., 11 Dampfkessel mit 675 qm Heizfläche, 3 Dynamomaschinen von je 1500 Ampère bei 115 Volt als elektrische Zentrale, 22 Elektromotoren, 1 Akkumulatorenanlage, 5 Kugelmühlen, 6 Griffinmühlen, 6 Steinbrecher, 5 Walzwerke, 3 Aufschließmarchinen, 8 Desintegratoren, 2 Stachelwalzwerke, 3 Vierzerkleinerungsmaschinen eigener Konstruktion für die Kellerware, 1 mechanische und

3 Kanal darren, 8 km Grubenbahnen, 4 km Hänge- und Drahtseilbahnen, 15 Fahrstühle; außerdem eine komplette Anlage zur Darstellung von Doppelsuperphosphat mit zwei Mischmaschinen, 3 Filterpressen, 8 Pumpen, teils Membran-, teils Wasserpumpen, 4 Rührwerke, 1 Konzentrationsofen, 1 Kanal darre.

Die Verladung findet zum Teil zu Wasser, zum Teil auf eigenen Anschlußgleisen mit Hilfe einer elektrischen Rangierlokomotive auf Eisenbahnwaggons statt. Das größte Quantum, welches in Glienken an einem Tage zur Verladung gelangte, betrug 25 000 dz.

Unsere heutige Fabrikationsmethode bedeutet gegenüber derjenigen von 1885 eine Ersparung an Arbeitslöhnen von rund 100%. Sie sehen, die Technik der Superphosphatfabrikation hat sich in hervorragender Weise entwickelt, so daß wir mit Stolz und Befriedigung auf das Geleistete zurückblicken können. Aber noch gibt es keinen Stillstand; große Probleme harren noch ihrer Lösung. Ich erinnere nur an die Gewinnung des Stickstoffs der Luft, an die Aufschließung resp. Citratlöslichmachung der Rohmaterialien auf trockenem Wege, an die Anwendung der physikalischen Chemie auf unsere Technik. Ich schließe meinen Vortrag mit dem Wunsche, daß bei der 50jährigen Jubiläumsfeier des Vereins deutscher Dünger fabrikanten alle die Aufgaben von der Technik gelöst sein mögen, die heute still in unserer Brust schlummern.

Über Beziehungen zwischen der Löslichkeit des Calciumsulfats und der Hydratation des Gipses und des Portlandzements.

Von Privatdozent Dr. PAUL ROHLAND.

(Eingeg. d. 31.12. 1904.)

Die Untersuchungen von C. Jones und H. Getmann¹⁾ über das Vorhandensein von Hydraten in konzentrierten Lösungen von Elektrolyten haben nicht nur allgemeine theoretische Bedeutung, indem durch sie die scheinbaren Ausnahmen des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes eine zureichende Erklärung finden; sondern sie vermögen

¹⁾ Z. physikal. Chem. **49**, 4 (1904). Über das Vorhandensein von Hydraten in konzentrierten Lösungen von Elektrolyten. Nach dem englischen Manuskrift übersetzt von W. Ostwald.

auch auf Einzelphänomene, wie die Löslichkeit des Calciumsulfats bei variabler Temperatur einiges Licht zu werfen.

Die Angaben über den Grad der Löslichkeit des Gipses stimmen bis jetzt noch nicht ganz überein.

Nach Poggiale²⁾ lösen 100 Teile Wasser:

Tabelle I.

| | | | |
|-----|------|-------|------------|
| bei | 0° | 0,205 | Teile Gips |
| " | 5° | 0,219 | " " |
| " | 12° | 0,223 | " " |
| " | 20° | 0,241 | " " |
| " | 30° | 0,249 | " " |
| " | 35° | 0,254 | " " |
| " | 40° | 0,252 | " " |
| " | 50° | 0,251 | " " |
| " | 60° | 0,248 | " " |
| " | 70° | 0,244 | " " |
| " | 80° | 0,239 | " " |
| " | 90° | 0,231 | " " |
| " | 100° | 0,217 | " " |

Danach befindet sich das Löslichkeitsmaximum bei +35°, bei welcher Temperatur 1 Teil Gips sich in 393 Teilen Wasser löst.

Nach Marignac³⁾ lösen 100 Teile Wasser:

Tabelle II.

| | | | |
|-----|-----|-------|------------|
| bei | 0° | 0,241 | Teile Gips |
| " | 18° | 0,259 | " " |
| " | 24° | 0,265 | " " |
| " | 38° | 0,272 | " " |
| " | 53° | 0,266 | " " |
| " | 72° | 0,255 | " " |
| " | 99° | 0,222 | " " |

Danach befindet sich das Löslichkeitsmaximum bei +38°, bei welcher Temperatur 1 Teil Gips sich in 378 Teilen Wasser löst.

Die neuesten Bestimmungen der „normalen“ Löslichkeit des Gipses hatten folgendes Ergebnis⁴⁾:

Zu den Versuchen wurden, um den veränderlichen Einfluß der Oberflächentension, welchen kleinen Teilchen infolge der Krümmung ihrer Oberfläche ausüben, auszuschalten, dünne, aus einem Gipskristall ausgeschlissene Platten verwendet, und die Flüssigkeit so an ihnen vorbeigeleitet, daß keine schleifende Wirkung stattfand. Diese „normale“ Löslichkeit ist um 2—5 v. H. höher als die früher auf gewöhnliche Art erhaltenen Löslichkeitswerte.

²⁾ G. Feichtinger. Die chemische Technologie der Mörtelmaterialien. 1885.

³⁾ Tabellen von Landolt-Bornstein. Ann. chim. phys. [5] **1**, 274 (1874).

⁴⁾ G. A. Hulett u. L. E. Allen. J. Am. Chem. Soc. **24**, 667 (1902).