Beckmanns Zeiten her an den Universitäten geblüht hatte, an die neugegründeten technischen Hochschulen verwiesen wurde, war man wohl der Ansicht, daß auch eine entsprechende Scheidung der Studentenschaft erfolgen werde. Tatsächlich ist dies aber nicht der Fall gewesen, da ja auch die überwiegende Zahl der an den Universitäten studierenden Chemiker später in die Industrie übertritt. Aus verschiedenen, insbesondere materiellen Gründen besteht oft nicht die Möglichkeit, die Lücken der Universitätsbildung durch weiteres Studium an der Hochschule auszufüllen. Unter den gegenwärtigen Umständen wird die Freizügigkeit der Studenten in noch stärkerem Maße beeinträchtigt werden, d. h. es wird der Mehrzahl der Studierenden nur mehr das Studium am Heimatsorte möglich sein. Und was anderen Fächern recht ist, müßte der angewandten Chemie billig sein — niemand denkt etwa daran, die klinischen Semester der Studenten an Akademien für praktische Medizin zu verweisen, obwohl z. B. geburtshelferische Übungen am Phantom sicher nicht mehr als „rein wissenschaftlich“ bezeichnet werden können. Auch in Rechtswissenschaft und Theologie gibt es mancherlei Lehrfächer, die vom Standpunkt des strengen Puristen aus nicht an die Universität gehören, wie überhaupt die Universitäten in vielen Fächern einen gewissen fachschulmäßigen Einschlag aufweisen, wenn man sich dessen auch meist nicht bewußt ist.

Wie nun das Fach der Technologie auszugestalten ist und durch was für Persönlichkeiten es zu besetzen ist, ergibt sich aus dem Vorhergesagten eigentlich schon von selbst. Unbedingte Grunderfordernisse ist, daß die Technologie den Technologen verbleibt; die anderen Forderungen nach Ordinariaten oder Extraordinariaten treten daneben zurück, wenn auch mindestens selbständige Institutsabteilungen wünschenswert wären. Jedenfalls wäre zu erstreben, daß nach Möglichkeit eine reinliche Scheidung zwischen dem Technologen, dem Chemiker und dem Nahrungsmittelchemiker einträte. Die Technologie ist eine besondere Wissenschaft neben der Chemie — erst wenn dieser Grundsatz sich Bahn gebrochen hat, wird eine Gesundung der Verhältnisse möglich sein. Die Definition, wer als Technologie anzusehen wäre, ist nicht ganz leicht. Es müßte entweder industrielle Praxis Vorbedingung sein oder tatsächlich ausschließliche oder vorwiegende technologische (technisch-chemische) Tätigkeit; diese Tätigkeit hätte entweder in praktischer Laboratoriumstätigkeit auf dem Gebiet der angewandten Chemie zu bestehen oder in theoretischer Forschungstätigkeit etwa auf technisch-wirtschaftlichem Gebiete. Unter allen Umständen aber müßten volkswirtschaftliche Ausbildung und Interessen gefordert werden. Bei älteren Dozenten werden diese meist auf autodidaktischem Wege erworben worden sein; für den Nachwuchs aber müßte auch die Möglichkeit gesichert werden, Volkswirtschaftslehre als Examensnebenfach zu nehmen. Diese Ausbildungsmöglichkeiten verbessern nicht nur den Nachwuchs für die Praxis und die wissenschaftliche Technologie, sondern sie werden dem Chemiker auch den Aufstieg in die Verwaltungsämter erleichtern, in denen er, sicher oft zum Schaden der Allgemeinheit, selbst auf seinem eigentlichen Fachgebiet gegenüber den Juristen nicht diejenige Rolle spielt, die Volkswirtschaftler und Ingenieure auf ihrem entsprechenden Gebiete bereits zu erringen im Begriffe sind. Zurzeit jedenfalls ist sogar umgekehrt selbst in der Industrie gelegentlich ein Zurückweichen des Chemikers vor dem Juristen zu beobachten, offenbar weil es an volkswirtschaftlich — und verwaltungstechnisch — geschulten Chemikern fehlt, so daß die Direktorenposten großer Werke in steigendem Maße mit Juristen besetzt werden.

Vielleicht werden diese Zeilen diesen oder jenen Kollegen zu Meinungsäußerungen veranlassen und hoffentlich wird die Bewegung der Technologen trotz der materiell ungünstigen Umstände nicht wieder verebben, wie es bisher noch jedesmal der Fall war. Es ist ferner zu wünschen, daß auch das preußische Kultusministerium bei der Errichtung und Besetzung von Lehrstühlen und der Erteilung von Lehraufträgen, soweit es die Mittel zulassen, künftig dem Charakter der Technologie als besonderer Wissenschaft Rechnung trägt.

[A. 21.]

Der Aufschluß von Phosphaten mit Bisulfat.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN u. Dipl.-Ing. KURT KLEYLEIN.
(Mitteilungen aus dem Institut für Chemische Technologie, Technische Hochschule Breslau.)

(Eingeg. 5./I. 1920.)

Auch in der Industrie der Herstellung künstlicher Düngemittel hat der Krieg mancherlei schwierige Verhältnisse geschaffen. Die Einfuhr hochwertiger Rohphosphate aus dem Auslande stockte sehr

bald und hörte schließlich ganz auf. Als Ersatz für diesen Ausfall mußten stark kridehaltige deutsche, nordfranzösische und belgische Phosphate herangezogen werden, die schon wegen des starken Schwefelsäureverbrauchs ein ungünstiges Rohmaterial darstellen. Mindestens ebenso schwierig wurde die Beschaffung der großen Mengen dünner Schwefelsäure, welche die Superphosphatfabrikation braucht, da infolge der mangelnden Kieseinfuhr und anderweitigen Verbrauchs der Säure nicht mehr genügende Mengen der Düngindustrie zur Verfügung gestellt werden konnten. Um die zur Verfügung stehende Schwefelsäuremenge zu strecken, hat dann das Kriegsam einen Ersatz der Säure durch Bisulfat, erst bis zu $\frac{1}{6}$, dann bis zu $\frac{1}{4}$ ihres Gehaltes an Schwefelsäure vorgeschrieben. Die damit erzielten Aufschlußergebnisse waren jedoch in keiner Weise befriedigend, abgesehen von den sonstigen Mißständen, welche diese Arbeitsweise mit sich brachte.

Die wissenschaftliche Aufklärung der Mißerfolge dieses Schwefelsäureersatzes durch Bisulfat fehlt bis jetzt, die nachstehenden Ausführungen und Untersuchungen werden die Begründung erbringen.

Es ist bekannt, daß man auch mit anderen Säuren als Schwefelsäure Phosphate bis zu Superphosphat aufschließen kann. Beim Aufschluß mit Salzsäure entsteht nebenher das hygroskopische und vielen Pflanzen schädliche Chlorcalcium, beim Aufschluß mit Salpetersäure Calciumnitrat, das zwar einen bestimmten Düngewert haben würde, aber ebenfalls zerflüßlich ist, außerdem ist die Salpetersäure als Aufschlußmittel zu teuer. Schwefelsäure liefert dagegen neben dem wasserlöslichen Monocalciumphosphat das erforderliche Gips skelett, welches in erster Linie die Streufähigkeit des Superphosphats bedingt.

Bisulfat ist nun auch schon früher, wenn auch in anderer Weise zum Aufschluß von Phosphaten vorgeschlagen worden. Jaehne¹⁾ hat schon 1891 auf die Verwendung von Bisulfat hingewiesen. Er benutzte eine Lösung von 1,5 Teilen Bisulfat mit 6 Teilen Wasser; er wollte die entstehenden löslichen Salze auslaugen, eindampfen und das erhaltene Salz $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verwenden. Matignon²⁾ schlug dagegen vor, das heiße, bei der Salpetersäurefabrikation ablaufende Bisulfat in Wasser zu lösen und mit dieser sauren Lösung Rohphosphat aufzuschließen; das entstehende Superphosphat mußte aber dann noch getrocknet werden.

Wenn jetzt im Kriege Bisulfat als Ersatz eines Teiles der notwendigen Schwefelsäure Verwendung finden sollte, so gab es nur zwei Wege, um das durchzuführen, entweder mußte man das Rohphosphat mit Bisulfat vermahlen und das Gemisch dann im Rührkessel mit dem berechneten Minderbedarf an Schwefelsäure versetzen, oder man mußte die Schwefelsäure erst mit einem gewissen Prozentsatz Bisulfat zusammenbringen und diese dann auf das Rohphosphat einwirken lassen. Die erstere Methode gewährleistet entschieden die innigere Vermischung und vermeidet eine vorzeitige Klumpenbildung. Diese Methode ist allein in der Technik zur Anwendung gekommen.

Wenn das Bisulfat wirklich einen Teil der Schwefelsäure ersetzen kann, dann muß die im Bisulfat enthaltene freie Schwefelsäure bei der chemischen Umsetzung tatsächlich auch wirksam werden können. Ob das möglich ist, werden nachfolgende Betrachtungen zeigen.

Wir haben es hier mit einem System $\text{NaHSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ zu tun. Bei den vorkommenden Konzentrationsverhältnissen dissoziieren NaHSO_4 und H_2SO_4 in Na und HSO_4^- , und H und HSO_4^- . Nun ist allgemein bekannt, daß ionisierte Salze in Lösungen, die eines der Ionen des Salzes enthalten, schwerer löslich sind wie in reinem Wasser oder fremden Salzlösungen. Es gilt die Beziehung

$$\frac{[\text{Na}][\text{HSO}_4]}{[\text{NaHSO}_4]} = \text{konst.}$$

Die Konzentration des nicht dissoziierten Teiles ist proportional dem Ionenprodukt. Erhöht man in einer Bisulfatlösung durch Zusatz von H_2SO_4 die Konzentration der HSO_4^- -Ionen, so wächst das Ionenprodukt und damit die Konzentration des undissoziierten Salzes über das Lösungs-gleichgewicht hinaus, und ein entsprechender Teil des undissoziierten Salzes muß als Bodenkörper ausfallen. Dadurch wird aber die Wirksamkeit der im Bisulfat vorhandenen freien Säure zurückgedrängt. Je konzentrierter die verwendete Schwefelsäure ist, desto geringer muß der Dissoziationsgrad des Bisulfats sein. Hieraus folgt, daß beim Ersatz eines Teiles der Schwefelsäure durch Bisulfat überhaupt erst von einer bestimmten Säurekonzentration a b w $ä$ r t s von einem „Ersatz“ die Rede sein kann. Wenn

¹⁾ D. R. P. 57 295. Jahrb. d. Chem. Techn. 1891, 409.

²⁾ Chem. Ind. 1893, 343; Chem.-Ztg. 1891, 1757.

man also den Wert des Bisulfatzusatzes ermitteln will, so muß man in erster Linie feststellen, in welchen Grenzen sich das Bisulfat in der zum Aufschluß bestimmten Schwefelsäure lösen läßt, denn das nicht gelöste Salz ist als toter Bodenkörper für die Reaktion unwirksam.

Um den Grad der Löslichkeit des Bisulfats in Schwefelsäure festzustellen, wurde wie folgt verfahren. In Schüttelgefäßen wurde genau titrierte Schwefelsäure verschiedener Konzentration mit einem Überschuß von Bisulfat versetzt, so daß stets ein Bodenkörper vorhanden war. Dieses Gemisch wurde auf einem Schüttelapparat mehrere Stunden lang geschüttelt. Dann wurde in einem bestimmten Volumen die Schwefelsäure mit $\frac{1}{2}$ -n-Natronlauge von neuem titriert. Die dabei erhaltenen Ergebnisse der Versuchsreihen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Grade Bé.	Durch Titration ermittelte g H_2SO_4 in Liter	Nach Sättigung mit Bisulfat durch Tita- tion erhalten g H_2SO_4 in Liter
52,0	1021,0	997,0
50,3	966,5	949,5
46,4	844,9	851,0
42,8	741,7	750,0
38,6	632,2	650,5
35,0	548,3	573,7
31,3	468,1	522,7
26,3	370,8	462,0

Gesättigte wässrige Bisulfatlösung 344,0.

Die Tabelle zeigt, daß nur bei niedrigen Säurekonzentrationen die Menge der Schwefelsäure nach der Sättigung mit Bisulfat zugenommen hat, daß dagegen bei hohen Säurekonzentrationen durch die Sättigung der Gehalt an Schwefelsäure sogar zurückgegangen ist. Es muß sich also auch irgendwo ein Punkt finden, wo ein wirklicher Gleichgewichtszustand zwischen Salz und Säure vorhanden ist, wo also die konzentrierte Säure aus dem Salz so viel Wasser aufnimmt, daß dadurch gerade die Wirkung der freien Säure des Salzes kompensiert wird. Dieser Punkt liegt, wie sich aus der graphischen Darstellung entnehmen läßt, bei 47,5° Bé. Diese Verhältnisse zeigt sehr deutlich das Kurvenblatt 1. Auf der Abzissenachse sind die

Fig. 1.

Säurekonzentrationen in Baumégraden eingetragen, auf der Ordinatenachse die Gramm Schwefelsäure im Liter. Die untere, im Schnittpunkte der beiden Achsen beginnende Kurve gibt die Gehalte der reinen Säure wieder, die zweite, anfangs höher liegende Kurve zeigt die Gehalte an Schwefelsäure der mit Bisulfat gesättigten Säure. Das Bisulfat war ein technisches Bisulfat, welches 35,07% freie, und 40,13% gebundene H_2SO_4 (= 58,14% Na_2SO_4) enthält. Der Wassergehalt betrug demnach 6,79%.

Die Kurven zeigen nun, daß zu jeder Säurekonzentration eine bestimmte Löslichkeit des Salzes in der Säure gehört. Die Löslichkeit des Bisulfats ist in der schwächsten Säure am größten und nimmt mit steigender Säurekonzentration ab, ganz wie es die Dissoziationsverhältnisse verlangen. Je höher die Säurekonzentration ist, desto mehr nimmt die Menge des Bodenkörpers, der an der Reaktion nicht teilnimmt, zu. Bei dem Schnittpunkt der beiden Kurven, welcher bei einer Säurekonzentration von 47,5° Bé. liegt, ist also alles Bisulfat

als undissoziiertes Salz vorhanden. Oberhalb dieses Punktes geht durch den Bisulfatzusatz die Konzentration der Säure sogar zurück, weil die konzentrierte Säure dem nicht dissoziierten Salze das Krystallwasser entzieht und sich dadurch verdünnt.

Ein Ersatz der Schwefelsäure durch Bisulfat hat also eigentlich nur einen Sinn, wenn man mit niedrigen Säurekonzentrationen, etwa von 30° Bé. an abwärts arbeiten könnte. In der Praxis wäre also der Bisulfataufschluß erst mit solchen dünnen Säuren erfolgreich gewesen. Man schließt aber niemals praktisch mit derartig dünnen Säuren auf. Es hat auch keinen Zweck, die Kammerensäure bis auf 30° Bé. zu verdünnen, da selbst, wenn die Wirksamkeit der Säure durch Bisulfatzusatz etwas erhöht wird, das überschüssig eingeführte Wasser nachher wieder durch einen kostspieligen Darrprozeß ausgetrieben werden müßte.

Um die Richtigkeit der vorstehenden Ausführungen, daß nämlich letzten Endes die Löslichkeit des Bisulfats in den verschiedenen konzentrierten Säuren der maßgebende Faktor beim Bisulfataufschluß ist, durch das Experiment zu beweisen, wurden drei Versuchsreihen von Probeaufschlüssen hergestellt.

Die erste Reihe besteht aus Aufschlüssen von 100 g Rohphosphat mit der theoretisch erforderlichen Menge Säure verschiedener Konzentration.

Die Aufschlüsse der zweiten Reihe sind mit nur fünf Sechstel der theoretisch erforderlichen Menge der verschiedenen konzentrierten Säuren ausgeführt.

Bei der dritten Reihe kam ein Gemisch von Säure und Bisulfat zur Verwendung, welches aus $\frac{5}{6}$ der theoretisch notwendigen Säuremenge und der dem fehlenden $\frac{1}{6}$ äquivalenten Menge von Bisulfat bestand.

Vor der Mitteilung der Ergebnisse der Versuchsreihe muß erst noch kurz auf die Ausführung der Versuche eingegangen werden.

Es wurde ein kalkreiches Hardenpont-Phosphat für die Aufschlüsse verwandt, wie es die Industrie im Kriege verarbeiten mußte. Die Analyse ergab:

Feuchtigkeit 0,92%.

P_2O_5 20,22% = 44,16% $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$
 Al_2O_3 Spuren
 Fe_2O_3 1,6%
 CO_2 14,28% = 32,47% CaCO_3 .

Nach den Gleichungen:

sind theoretisch zum Aufschluß von 100 Teilen des vorliegenden Phosphates erforderlich:

a) 27,88 Teile 100% H_2SO_4 = 41,8 Teile H_2SO_4 von 53° Bé.

b) 31,87 Teile 100% H_2SO_4 = 47,74 Teile H_2SO_4 von 53° Bé.

Dazu kommt noch der übliche Zuschlag von 5% Säure für die übrigen im Phosphat anwesenden Basen, so daß theoretisch nötig sind:

41,8 + 47,74 + 4,48 = 94,02 Teile H_2SO_4 von 53° Bé.

Der Aufschluß von 100 g Rohphosphat geschah in einer Porzellanschale; der Aufschluß wurde auf dem Trockenschrank bei 60–70° 12 Stunden lang getrocknet. Wir wissen nun sehr wohl, daß die bei diesem Laboratoriumsaufschluß angewendeten Säuremengen und die sonstigen Verhältnisse nicht denen beim Aufschluß in der Kammer entsprechen, unsere Aufschlüsse sind aber alle unter genau denselben Bedingungen hergestellt, sie sind reproduzierbar und vergleichbar. Wir sind jetzt dabei, die Verhältnisse des Aufschlusses von Phosphaten genauer zu studieren und werden darüber später berichten. Die in der vorher angegebenen Weise vorgenommenen Aufschlüsse zeigen immerhin deutlich, daß das, was man bei den Bisulfataufschlüssen theoretisch voraussehen konnte, praktisch wirklich eintritt.

Beispiel:

100 g Hardenpont-Phosphat	In 100 g des erzeugten Superphosphats sind:
94 g Säure 53° Bé.	13,98 g Gesamt- P_2O_5
194 g	10,80 g wasserl. P_2O_5 = 77,26%
49,4 g = 25,47% Schwund	1,31 g citratl. P_2O_5 = 9,36%
144,6 g Superphosphat	Gesamtaufschl. 86,62%

Reihe 1. Theoretische Menge Schwefelsäure.

Konzentration Grade Bé.	in 100 g Superphosphat			Schwund g	Ausbeute			Unauf- geschl. P ₂ O ₅ %
	P ₂ O ₅ Gesamt g	P ₂ O ₅ wasserl. g	P ₂ O ₅ citratl. g		P ₂ O ₅ wasserl. %	P ₂ O ₅ citratl. %	P ₂ O ₅ Summe %	
53	13,98	10,80	1,31	49,4	77,26	9,36	86,62	13,38
48,3	13,41	10,49	1,89	53,73	78,26	14,09	92,35	7,65
39,5	13,39	8,87	1,99	80,80	66,19	14,86	81,05	18,95
31,3	11,53	7,85	0,59	96,10	68,07	5,09	73,16	26,84

Reihe 2. 5/6 der theoretischen Schwefelsäuremenge.

53	14,87	8,64	2,19	42,34	58,12	14,71	72,83	27,17
48,3	14,63	7,89	2,21	48,90	53,93	15,13	69,06	30,94
39,5	13,61	7,64	1,74	63,20	55,34	12,58	67,92	32,08
31,3	14,15	7,78	2,36	100,00	55,01	16,68	71,69	28,31

Reihe 3. 5/6 der Schwefelsäure + 1/6 der Säure als Bisulfat.

53	11,51	7,66	0,67	32,52	66,56	5,82	72,38	27,62
48,3	11,62	8,17	1,23	42,88	70,27	10,60	80,87	19,13
39,5	11,52	7,92	1,38	64,08	68,77	11,96	80,73	19,27
31,3	11,22	8,22	1,72	92,48	73,25	15,35	88,60	11,40

Aus den vorstehend angegebenen Zahlenreihen läßt sich nun folgendes entnehmen. Der Schwund nimmt in allen drei Reihen mit abnehmender Grädigkeit der Säure naturgemäß zu. Der bei unseren Laboratoriumsaufschlüssen in 100 g Superphosphat gefundene Anteil an citratlöslicher Phosphorsäure ist nur verhältnismäßig geringen Schwankungen mit mehr Schwefelsäure unterworfen; dieser Anteil erscheint beim Aufschluß im Großen als wasserlösliche Phosphorsäure. Wir können deshalb wohl ohne weiteres für unsere Betrachtungen die Summe an wasser- und citratlöslicher Phosphorsäure zugrunde legen; in der graphischen Darstellung, Tafel 2, sind demnach als prozentische Ausbeuten diese Summen als Gesamtaufschluß eingezeichnet.

Fig. 2.

AA. Bei Verwendung der theoretischen Menge reiner Säure verschiedener Konzentration liegt das Maximum des Aufschlusses bei einer Säure von etwa 48° Bé. und nicht etwa bei der höchsten Säurekonzentration.

BB. Bei Verwendung von 5/6 der theoretisch erforderlichen Säuremenge ist der Aufschluß im allgemeinen natürlich schlechter, er bleibt bei Säuren bis zu 48° Bé. annähernd auf gleicher Höhe und wird nur bei stärkeren Säuren um eine Kleinigkeit besser.

CC. Ein ganz anderes Bild ergeben die Aufschlüsse mit dem Gemisch von Säure und Bisulfat aus 5/6 Säure und 1/6 Bisulfat. Bei verdünnten Säuren bis zu 39° Bé. ist der Aufschluß besser wie bei der theoretischen Säuremenge, bei stärkeren Säuren aber wesentlich schlechter und namentlich über 48° Bé fällt derselbe besonders ab; bei 52 1/2° Bé. ist er sogar noch schlechter wie der mit 5/6 Säure allein.

Unsere Laboratoriumsaufschlüsse bestätigen also vollständig das, was durch die Löslichkeitsverhältnisse des Bisulfats in Schwefelsäure verschiedener Konzentration festgestellt war.

Beachtenswert ist auch noch der Umstand, daß bei den Aufschlüssen mit der theoretischen Menge reiner Säure der beste Aufschluß nicht bei der höchsten Säurekonzentration von 53° Bé. liegt, sondern einige Grade darunter. Diese Tatsache beweist, daß die Güte des Aufschlusses nicht nur von der angewandten Menge der Säure, sondern auch von der Konzentration der Säure abhängt, und zwar in der Weise, daß ein bestimmtes Phosphat für den besten Aufschluß eine gewisse Menge Säure von ganz bestimmter Konzentration verlangt, die offenbar von der Natur und der Menge der im Phosphat enthaltenen Nebenbestandteile abhängt. Jedes Phosphat will also, wie Schucht sich ausdrückt, individuell behandelt sein.

Unsere Untersuchungen ergeben also, daß bei Verwendung von Bisulfat als Schwefelsäureersatz die Ausbeuten an aufgeschlossener Phosphorsäure nur eine Besserung erfahren könnten gegenüber dem Aufschluß

mit reiner Säure, wenn man mit Säurekonzentrationen unter 39° Bé. arbeiten könnte, bei stärker konzentrierten Säuren fallen die Aufschlüsse mit steigender Konzentration zunehmend schlechter aus.

Aus unseren Zahlenreihen läßt sich nun auch zahlenmäßig die prozentuelle Wirksamkeit von Bisulfat als Aufschlußmittel im Vergleich mit dem ersetzten Anteil Schwefelsäure für die verschiedenen Säurekonzentrationen und das vorliegende Hardenpont-Phosphat berechnen. Dabei ergibt sich folgende Gegenüberstellung:

Grade Pé.	53	48,3	39,5	31,3
% H ₂ SO ₄	— 3	+ 50,71	+ 97,55	+ 1150

Die Säure von 53° Bé. bei welcher 1/6 durch Bisulfat ersetzt ist, schließt also um noch 3% schlechter auf als die gleich konzentrierte Säure, wenn nur 5/6 der theoretischen Menge zur Anwendung kommen. Bei einer Säure von 48° Bé. vermag das Bisulfat etwa die Hälfte des fehlenden 1/6 Säure zu ersetzen, bei 39° Bé. schließt die mit Bisulfat gestreckte Säure fast ebenso gut auf wie die nicht gestreckte, und erst bei dünneren Säuren wächst die Wirksamkeit des Bisulfats; sie erreicht bei 31° Bé. den 1 1/2-fachen Wirkungsgrad der ersetzten Säure.

Bei der Superphosphatfabrikation sind hauptsächlich zwei Bedingungen zu erfüllen; nämlich eine möglichst vollkommene Überführung der im Rohphosphat enthaltenen Phosphorsäure in Monocalciumphosphat, und die Erzeugung eines gut streufähigen Produktes. Wie das Bisulfat in bezug auf den Aufschluß wirkt, ist oben gezeigt worden, wie es die physikalische Beschaffenheit des Superphosphats beeinflusst, soll nachstehend untersucht werden.

Beim Aufschluß von Phosphaten bildet sich Gips, dieser bindet in der Kammer ab und bildet gewissermaßen das Skelett, in welchem das Monocalciumsalz eingebettet ist. Der Gips verhindert also das Verschmieren der Ware bei der Zerkleinerung, das Zusammenbacken in der Verpackung, er bedingt also in der Hauptsache die Streufähigkeit.

Bei unseren Laboratoriumsaufschlüssen wurde, wie angegeben, absichtlich eine mehrstündige Trocknung ausgeführt, um immer ein trockenes, für die Analyse geeignetes Material zu haben. Dadurch wurde allerdings die Möglichkeit einer Beurteilung der Festigkeit des Aufschlußproduktes stark vermindert. Es ließ sich nur feststellen, daß die mit Bisulfatzusatz erhaltenen Aufschlüsse einen größeren Feuchtigkeitsgehalt aufwiesen, als die mit reiner Säure hergestellten.

Bei Säurekonzentrationen bis zu 45° Bé. herab ging die Reaktion auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft vor sich, bei den niedrigeren Konzentrationen blieb sie sehr matt, und erst bei Wärmezufuhr begann eine nennenswerte Einwirkung. Aufschlüsse mit dünnen Säuren zeigten Neigung zur Klumpenbildung. Bisulfatzusatz wirkte stark verzögernd auf die Reaktion. Im ersten Augenblicke trat zwar eine ganz kurze, lebhafte Einwirkung auf, die aber sofort abflaute und schlecht blieb. Erst bei längerer Erwärmung setzte die Reaktion allmählich ein, blieb aber auch da bis zum Ende recht mäßig.

Diese Beobachtungen können also nur sehr unvollkommen Aufschluß auf die Frage geben, wie das Bisulfat die Skelettbildung beeinflusst. Wir haben deshalb einen anderen Weg eingeschlagen.

Es wurde versucht, die Abbindeverhältnisse von Gips, allein, und mit Zusatz verschiedener Mengen von Bisulfat, mit einem Vicat'schen Nadelapparat, wie er in der Zementindustrie verwendet wird, festzustellen, d. h. es wurde die Zeit gemessen, innerhalb welcher eine bestimmte Menge Alabastergips (154 g Gips auf 100 ccm Wasser) abbindet und wie die Abbindezeit sich ändert, wenn dieser Gipsmenge, in Abständen von 5% steigend Zusätze von Bisulfat gemacht werden. Als Abbindezeit galt dabei das Zeitintervall von dem Augenblick ab, wo die Nadel gerade nicht mehr den Boden des Apparates erreichte, bis zu dem Moment, wo sie nicht mehr in die Oberfläche eindringt. Die Messungen ergaben folgendes:

	ohne Bi- sulfat	5% Bi- sulfat	10% Bi- sulfat	15% Bi- sulfat	20% Bi- sulfat
Abbindezeit in Min.	6	1,5	2	3,5	bindet un- vollst. ab

Diese Verhältnisse sind in der umstehenden Tafel 3 graphisch dargestellt.

Man erkennt, daß der reine Gips 6 Min. zum Abbinden braucht, daß dagegen bei 5% Zusatz von Bisulfat die Abbindezeit auf 1,5 Min. zurückgeht und bei weiteren Zusätzen bis zu 15% wieder langsam steigt. Bei 20% Zusatz bindet der Gips nur noch teilweise ab.

Daß Gips bei Zusatz von wenigen Prozenten eines gut dissoziierbaren Salzes viel schneller abbindet als in reinem Zustande, ist bekannt, und die Praxis macht davon Gebrauch. Diesen Vorgang hat Rohland²⁾ zu erklären versucht. In unserem Falle wird bei der Reaktion zwischen Rohphosphat, Schwefelsäure und Bisulfat Na_2SO_4 frei. Die leichte Krystallisierbarkeit dieses Salzes beschleunigt offenbar das Abbinden des Gipses; geht man aber mit dem Zusatz über 5% hinaus, so wirkt das Salz in steigendem Maße nur noch als Verdünnungsmittel, und schließlich wird der Gips so stark damit durchsetzt, daß er nicht mehr abbindet. Die Abbindeproben nehmen rein äußer-

Fig. 3.

lich mit steigendem Bisulfatzusatz mehr und mehr an Porosität zu und lassen sich durch geringen Druck zu schmierigen Massen formen.

Bei dem vorliegenden Hardenpont-Phosphat mit seinem hohen CaCO_3 -Gehalt sind die Bedingungen für die Gipsbildung noch recht günstig, aber auch hier ist bereits bei Verwendung von $\frac{1}{6}$ Bisulfat das Verhältnis von Bisulfat zum entstehenden Gips wie 19,66 : 100. Es ist also bereits die Grenze erreicht, bei welcher die Beschaffenheit des Gips skeletts und damit die Streufähigkeit des Superphosphats ungünstig beeinflusst wird. Bei carbonatärmeren, besseren Rohphosphaten würde die Erscheinung noch wesentlich mehr ins Gewicht fallen.

Zusammenfassung.

Durch Löslichkeitsbestimmungen von Bisulfat in Schwefelsäure verschiedener Konzentration wird gezeigt, daß die Säurekonzentration durch diesen Zusatz nur bis zu einer Konzentration von 47,5° Bé. zunimmt, darüber hinaus sich sogar verringert. Bisulfat käme praktisch als Ersatz für Schwefelsäure nur in Frage, wenn man mit niedrigen Säurekonzentrationen von etwa 30° Bé. an abwärts arbeiten könnte.

Diese theoretisch vorauszusehenden Verhältnisse werden durch eine Reihe von Laboratoriumsaufschlüssen bestätigt.

Weiter wird noch der Einfluß des Bisulfats auf das Gips skelett und die Streufähigkeit des Superphosphats untersucht und zahlenmäßig festgestellt. [A. 197.]

Zur Geschichte des synthetischen Kautschuks.

Von Professor Dr. FRITZ HOFMANN, Breslau.

(Eingeg. 24./1. 1920.)

Während des Weltkrieges haben die Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld-Leverkusen erhebliche Mengen Methylkautschuk hergestellt¹⁾. Damit hat die Kautschuksynthese ihre technische Feuerprobe bestanden. Wie zahlreiche deutsche und österreich-ungarische Gummiwarenfabriken sich mit diesem künstlichen Material praktisch auseinandergesetzt haben, zeigte in ausführlicher Weise Kurt Gottlob²⁾. Nach dem deutschen Zusammenbruch ist auch die Fabrikation dieses Kriegsgummis zum Erliegen gekommen. Doch sehe ich in der Hoffnung, daß der Wellenzug der Entwicklung auch aus diesem Tale wieder auf den Berg führen wird, wo Weiterarbeit an dem alten Probleme geboten ist, mehr als weltfremden Optimismus. Der Stand unserer Valuta sorgt ja dafür, daß der britische Plantagenkautschuk bei uns in Deutschland noch immer nicht für den Märchenpreis von

2 M je Kilo zu handeln ist. Je früher hier wieder die praktische Tätigkeit einsetzt, je besser ist es für uns und unsere notleidende Volkswirtschaft.

Über den Werdegang der synthetischen Kautschuke ist vor der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Freiburg im Mai 1912 eingehend berichtet worden³⁾. Das Werturteil, dem damals der Vorsitzende des Vereins Ausdruck verlieh⁴⁾, schien jahrelang allseitige Anerkennung zu finden, denn einen leichtfertigen Einwand Perkins jun., als ob die Farbenfabriken von dem Engländer Heinemann ihre Patentansprüche entlehnt hätten, konnte ich glatt durch Beweis aus den Patentakten ad absurdum führen⁵⁾. Erst in jüngster Zeit hat sich eine Stimme gegen das bisher Anerkannte erhoben. Da Carl Harries es ist, der sich vernehmen läßt, einer der angesehensten Kautschukforscher Deutschlands, kommt dieser Äußerung natürlich ein besonderes Gewicht zu. Er wird gute Gründe beibringen, die ihn veranlassen, von dem bisher für richtig Gehaltenen abzuweichen. Hören wir seine Ausführungen:

In seinen bei Julius Springer 1919 erschienenen „Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten“ behandelt Harries in der II. Abteilung, Kapitel I, Seite 125 ff.: „Die geschichtliche Entwicklung der künstlichen Darstellung der Kautschuke und ihrer Verwandten“. Auf Grund einer Äußerung C. Duisbergs vor der Deutschen Bunsengesellschaft nimmt Harries nun die Priorität der Wärmepolymerisation, die mir bisher zugestanden wurde, für sich in Anspruch. Der fragliche Satz Duisbergs lautet im Original: „Die synthetische Darstellung des Kautschuks ist vielfach versucht worden und wurde in Leverkusen in den Jahren 1910 bis 1912 von Fritz Hoffmann, fußend auf den Untersuchungen Harries, ausgeführt“⁶⁾. Wenn Duisberg in dieser Sache nichts weiter gesprochen hätte, als diesen einzigen Satz, so wäre die von Harries gezogene Folgerung: „Hierin sehe ich jetzt meine Priorität in bezug auf die Wärmepolymerisation anerkannt“, vielleicht zu verstehen; denn wenn ein Schüler auf den Untersuchungen seines Meisters fußt, so ist dieser letzten Endes der Gebende, und ihm gebührt der Preis. Die Elberfelder Kautschukarbeiten haben sich aber ganz anders abgespielt, und Duisberg selber hat wiederholt eingehend über den Verlauf dieser Dinge gesprochen und hat immer klar zum Ausdruck gebracht, wie die Rollen verteilt waren, was Harries gebührte, und was den Chemikern der Farbenfabriken zukam. Wir haben ganz und gar nicht auf Harries' Arbeiten gefußt. Ich persönlich trat sogar von Anfang an in bewußten Gegensatz zu seinem Axiom vom Dimethylcyclooctadienring, da ich für diese Hypothese nirgends eine Begründung sah. Nur wenn wir uns diesen Achterringgedanken zu eigen gemacht hätten, wenn wir seiner Verwirklichung nachgestrebt, könnte von einer Gefolgschaft Harries' gesprochen werden. Mündlicher oder schriftlicher Gedankenaustausch hat mit Harries bis 1909 nicht stattgefunden. Über natürlichen Kautschuk, dessen Studium Harries viel beschäftigt hat, arbeiteten wir nicht, für die Ozonarbeiten fehlte uns die Apparatur. Auf welchen Arbeiten hätten wir dann fußen sollen? Ich weiß keine zu nennen. Wenn Duisberg trotzdem vor der Bunsengesellschaft seine oben zitierte Wendung gebrauchte, so wollte er damit meines Erachtens die unbestreitbaren Pionierdienste des in der Sitzung anwesenden Harries würdigen, nicht aber zum Ausdruck bringen, daß seine Elberfelder Chemiker nur Kopisten früherer Harriesscher Arbeiten waren. Wir sind so weit selbständig auf diesem Gebiete vorgeschritten, wie es bei einem Problem möglich war, um das sich schon ganze Chemikergenerationen bemüht haben. (Ich verweise hier nur auf die vortrefflichen und das Thema erschöpfenden Ausführungen von Pönd.) Ich glaube, daß damit die Bedeutung des Duisberg'schen Satzes auf das richtige Maß zurückgeführt ist, daß er, so interpretiert, den Sinn hat, den der Redner ihm untergelegt. Aber Harries führt weitere Gründe für seine Prioritätsansprüche ins Feld. Er erblickt sie in Arbeiten die er bereits 1902 veröffentlicht hat⁷⁾. Sie betreffen die Polymeri-

³⁾ Carl Harries, Angew. Chem. **25**, 1457—1462 [1912]; u. Fritz Hoffmann, Angew. Chem. **25**, 1462—1467 [1912].

⁴⁾ Angew. Chem. **25**, 1858 [1912].

⁵⁾ Angew. Chem. **25**, 1858 [1912].

⁶⁾ Einige kleine Irrtümer in diesem Satz lassen die Vermutung zu, daß es sich um eine Improvisation des Redners gehandelt hat, denn nicht Leverkusen, sondern Elberfeld, nicht 1910—1912, sondern Sommer 1909 und nicht Hoffmann, sondern Hoffmann soll es heißen.

⁷⁾ C. Harries u. M. Weiss, Ber. **35**, 3265 [1902].

¹⁾ Z. anorg. Chem. **31**, 347 [1902]; **35**, 199 [1903]; **36**, 335 [1903].

²⁾ C. Duisberg, Gummi-Ztg. **33**, 158 [1918].

³⁾ K. Gottlob, Gummi-Ztg. 508—590, 534—535, 551—553, 576—577, 599—600.