

wahrung seiner Reinheit übrig. Dem im rein thermischen Verfahren vorgehenden Hüttenmanne fällt aber, wenn er höheren Gebläsedruck einsetzt, die Möglichkeit, den Eisenschwamm leicht zu schmelzen, von selbst zu, weil der Druck auch auf dem Außenfeuer ruht und durch Herstellung konstanten Volumens seinen pyrometrischen Effekt derartig hebt, daß selbst in dickwandigen Gefäßen aus eingesetzten Stahlbrocken, die dem Eisen den nötigen Kohlenstoff geben, in kürzester Zeit ein Schmelzbad herzurichten ist, in welchem sich der Eisenschwamm sofort auflösen läßt.

Das elektrische direkte Verfahren wird daher nur in einzelnen Fällen Bedeutung erlangen können.

## Über Konzentration von Schwefelsäure.

VON E. HARTMANN und F. BENKER.

(Eingeg. d. 14./2. 1906.)

Wir veröffentlichten vor einigen Jahren in der Zeitschrift für angew. Chemie (16, Heft 48 [1903]) einige Mitteilungen über Konzentration von Schwefelsäure im allgemeinen und speziell über unsere Konzentration System Benker.

Letztere hat seit jener Zeit einige nicht unwesentliche Verbesserungen erfahren, und dürften daher die nachstehenden Mitteilungen hierüber von allgemeinerem Interesse sein. Gleichzeitig möchten wir auch wiederum wie damals einige andere Konzentrationsverfahren kurz berühren.

Der wesentliche Vorzug der Benkerschen Konzentration beruht in ihrer großen Verdampfungsfläche, welche durch die Anordnung der Porzellanschüsseln in Kaskaden erreicht ist. Um diese noch weiter zu erhöhen, sind die bisherigen 20 Schalen jeder Kaskade auf 24 vermehrt worden, so daß unser Apparat in seiner nunmehr üblichen Ausführung 48 Porzellanschalen erhält.

Zur weiteren Unterstützung der Verdampfung haben wir dann die Chamotteschüsseln, in welchen die Porzellanschalen zum Schutz gegen die direkte Einwirkung der Feuergase ruhen, schwächer im Scherben konstruiert und dieselben überdies mit weiterer Durchlochung versehen.

Endlich sind zur Beförderung des Zuges und damit ebenfalls zur Beschleunigung der Verdampfung die Feuerzüge unter den Schalen erweitert und es ist nur eine einzige Feuerung unter Beseitigung der in unserer oben zitierten Abhandlung aufgeführten vier, für jede Kaskade und zwar von 800 × 380 mm Rostfläche angeordnet, die wir dann tiefer und ganz an das Ende der Gesamtanlage verlegt haben.

Diese große Feuerung, welche sich für die Hauptkonzentration als vorteilhaft erwiesen hat, gibt für die Vorkonzentration einen Überschuß an Wärme, den wir bei einigen neueren Anlagen in der Weise für die Haltbarkeit der Bleipfannen und besonders auch für die Leistung der Gesamtapparatur ausnutzen, daß wir die abgehende Hitze der Hauptkonzentration unter die mit Kammersäure gespeiste Bleipfanne leiten, so daß die letzten

Pfannen, welche die stärksten Säuren enthalten, zuletzt bestrichen werden.

Es leiden hierdurch diese Pfannen, welche sonst viel schneller abgenutzt werden, kaum mehr als die anderen, und überdies können wir die Vorkonzentration bis auf 61–62° Be bringen, womit die Leistung des Apparates an 66er Säure erhöht wird.

Die jetzt von uns angeordnete große Rostfläche gestattet überdies die Benutzung von Steinkohle als Brennmaterial, während man früher bei den geteilten Herden Koks anwenden mußte.

Durch Anordnung eines besonderen Schutzgewölbes über der Feuerungsstelle, welches sich unterhalb der vier untersten Chamotte- bzw. Porzellanschüsseln hin erstreckt, erfolgt in diesen eine sehr ruhige, aber intensive Verdampfung, und zwar ohne Aufwallen der Säure, bei welcher die entweichenden Destillatdämpfe durch den oberhalb der Kaskaden einsetzenden Kaminzug schnell zu den Kondensationseinrichtungen entweichen. Es bilden sich also hier an den Wandungen und namentlich an den Deckplatten der Volvickekanäle, in denen die Kaskaden nach unserer früheren Ausführung eingebaut sind, durch Fortfallen des Aufwallens der Säure keine Tröpfchen, die in die Schalen zurückfallen und die in denselben befindliche Säure in gewisser Weise wieder verdünnen können. Wir haben hierdurch die denkbar höchste Konzentration und zwar in dauerndem Betrieb bis auf 98%, ja annähernd bis 99% Monohydrat erzielt, was in keinem anderen gleichen Zwecken dienenden Konzentrationsapparat möglich sein dürfte. Ohne das erwähnte Schutzgewölbe wäre es überhaupt unmöglich, Säure über 97–98% Monohydrat zu erhalten; es verhindert dasselbe das starke Sieden der Säure und damit die allzugroße Dissoziation, welche letztere Wasser frei macht, das sich in der Säure auflöst und dieselbe verdünnt.

Durch den Dr. Buchnerschen Vortrag angeregt, den derselbe anlässlich der Besichtigung der Deutschen Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und chemische Industrie in Friedrichsfeld (Baden) am 28. Mai 1904 hielt, haben wir versucht, dessen keramische Masse, das sogenannte „Korund“ anstatt der Porzellanschalen zu verwenden, jedoch haben diese Versuche keine befriedigenden Resultate ergeben.

Dagegen erzielten wir für gewisse Zwecke günstige Resultate mit den von der Aktiengesellschaft „Ferrum“ in Kattowitz fabrizierten Schalen aus sogenanntem „Neutraleisen“. Es ist zu bedauern, daß genannte Firma die Fabrikation dieses, auch für andere Zwecke der chemischen Industrie sehr brauchbaren Materials aufgegeben hat. Der Erfinder des Neutraleisens, Herr W. Strzoda, teilt uns mit, daß er die Darstellung desselben nunmehr der Hubertushütte (Ob.-Schl.) übertragen habe, wodurch der weiteren Einführung dieses Materials für unsere und andere Zwecke die Wege geebnet sind.

Wir verwenden jetzt ausschließlich Porzellanschalen, die wir der Hauptsache nach von W. Haldenwanger in Charlottenburg beziehen, welche Firma für unsere Zwecke ein tadelloses

Fabrikat liefert. In hervorragendem Maße ist aber die Haltbarkeit der Porzellanschalen durch das jetzt von uns angewandte Einsetzen derselben in die Chamotteschüsseln bedingt. Dieses geschah früher in der Weise, daß wir an den oberen Rand der letzteren eine Mastik aus Wasserglas und Asbest anordneten, in welche dann die Porzellanschüsseln eingedrückt wurden; diese Mastik erhärtete unter der Einwirkung der Hitze vollkommen; sie hatte aber den Nachteil, daß sie die Schalen unverrückbar in ihrer Lage festhielt, was bei den verschiedenen Spannungen, denen dieselben beim Betriebe ausgesetzt sind, nicht vorteilhaft war, sondern ein verhältnismäßig häufiges Springen derselben gerade an dieser Stelle nach sich zog. Wir sehen jetzt nur eine trockene Lage von Asbestfasern zwischen beiden Schalen vor, und haben wir dadurch den Bruch der Schalen derartig reduziert, daß in Mittel nur alle 5—6 Monate eine einzige Schale zugrunde geht, was bei einem Wert derselben von 5,25 M ca. 0,005 M per 100 kg erzeugte 66 er Säure ausmacht, gegen 0,024 M im Jahre 1903.

Die für die eventuelle Auswechslung der Porzellanschalen angeordneten 24 Volvicdeckplatten sind bei unserer neuen Konstruktion als äußere Seitenwangen der beiden Volvickanäle konstruiert, dieselben lassen sich wesentlich leichter entfernen und schließen ferner eine Verunreinigung der in den Schalen befindlichen Säure durch etwa herabfallende Mastik aus. Auch stoßen beim Auswechseln der Schalen keine Gase mehr aus, da der Zug, der in den Kanälen herrscht, bei den seitlichen Wangen derselben nicht gestört wird.

In dem äußeren Mauerwerk der Konzentration sind ferner auf beiden Seiten drei kleine Schaulöcher, und zwar unter der 6., 12. und 18. Schale, und diesen Schaulöchern entsprechend in der Sohle der Feuerungszüge kleine Vertiefungen angeordnet, die ein leichtes und sofortiges Feststellen des Bruchs einer Schale, und zwar an bestimmter Stelle, ermöglichen, während sich ein eventueller Bruch einer der letzten sechs Schalen durch Austreten von Schwefelsäure an einem in der Stirnwand angeordneten Schauloch konstatieren läßt. Auch durch diese Anordnung ist der Betrieb unseres Apparates ein sicherer und ein in leichter Weise kontrollierbarer geworden.

Endlich haben wir auch in der Kondensation des Destillats einige Änderungen getroffen, die ein Austreten von Säuredämpfen aus dem Rekuperator und damit eine Belästigung der Nachbarschaft vollkommen ausschließen.

Der größte Vorteil unserer Anlage beruht nach wie vor in dem geringen Anlagekapital derselben gegenüber der hohen Leistung, welche letztere bei sachgemäßer Führung in Jahresmittel 2100—2300 t 92—93%, 1500—1600 t 95—97%, 1200—1300 t 97—98%, 1000—1100 t 98—99%ige Säure beträgt.

Die Gesamtkonzentration inkl. Vorkonzentration, inkl. der Einrichtungen zur Kondensation des Destillats und zur Kühlung der 66 er Säure stellt sich nach unseren deutschen Verhältnissen auf 11 000—12 000 M, was bei 15% für Amortisation und Verzinsung nur 7,8—8,5 Pf per 100 kg 92—93%ige Säure ausmacht.

Nicht minder günstig stellt sich der Kohlen-

verbrauch, der für 92—93%ige Säure 15—17%, 95—97%ige Säure 24—25%, 97—98%ige Säure 25—27%, 98—99%ige Säure 27—30% beträgt und zwar von Kammerensäure von 53° Bé. ab gerechnet bis zum fertigen Produkt.

Wir haben bis heute 64 dieser Anlagen im Betrieb, und weitere 16 befinden sich im Bau. Die 64 Apparate verteilen sich auf Frankreich mit 21, auf Österreich-Ungarn und Deutschland mit je 11, auf Spanien mit 7, auf Schweden und Rußland mit je 4, auf die Vereinigten Staaten und Belgien mit je 2, und auf Alger und Australien mit je 1, während in Österreich-Ungarn 6, Deutschland 4, in Rußland und den Vereinigten Staaten je 2 und in Schweden und England je 1 demnächst in Betrieb kommen.

Von anderen Verfahren zur Konzentration von Schwefelsäure sind dann noch namentlich dasjenige von L. Keßler, D. R. P. 122 267, und dasjenige von Krell, D. R. P. 83 540 und 108 532 zu erwähnen.

Das Keßlersche Patent ist inzwischen erloschen. Das Verfahren besteht darin, daß die Säure in geeigneter dicker Schicht mit zweckdienlicher Geschwindigkeit durch eine offene Wanne und die Feuergase an der Oberfläche einer Decke entlang geleitet werden, unterhalb welcher die Wanne in geeignetem Abstand angeordnet ist. Mit dieser Anordnung ist dann eine Vorrichtung zur Verdichtung des Säuregehalts der entweichenden Dämpfe verbunden, wobei die aus den Dämpfen verdichtete Säure der zu konzentrierenden Säure hinzugefügt wird.

Diese auf der Pariser Weltausstellung von 1900 mit dem „Grand prix“ ausgezeichnete Einrichtung hat weiteren Eingang gefunden, namentlich in England ist dieses der Fall, und auch auf dem Kontinent gewinnt dieselbe weiter Terrain. Sie besitzt nach den uns gemachten Mitteilungen neben ihren großen Vorzügen die Nachteile, daß der Brennmaterialverbrauch ein sehr beträchtlicher ist, und ferner, daß die Kondensation der letzten Spuren des Destillats schwieriger sein soll.

Endlich ist es nicht möglich, mit dem Keßlerschen Apparat höchst konzentrierte Säure über 95% Monohydrat darzustellen.

Das Krellsche D. R. P. 83 540 beruht auf der Anwendung von flüssigem Blei als Wärmeüberträger auf das Destillationsgefäß, als welches gewöhnlich ein Gußrohr in Anwendung kommt. Auch mit dieser Einrichtung sind sehr günstige Resultate erzielt worden, und ist uns beispielsweise eine rheinische Fabrik bekannt, die seit Jahren mit einer derartigen Konzentration arbeitet, und welche im Doppelapparat 10 t 66 er Säure mit 93—94% Monohydrat und innerhalb 24 Stunden erzielt. Der Krellsche Apparat eignet sich namentlich zur Regenerierung von Abfallsäure, während er zur Darstellung wasserheller Verkaufssäure wohl nicht in Frage kommt.

Auch der Apparat der Clayton Aniline Co. Ltd. Manchester D. R. P. 123 609 hat sich in verschiedenen Fabriken und, soweit wir unterrichtet sind, auch in Deutschland eingeführt. Das Verfahren beruht darauf, daß man die zu konzentrierende Säure beliebiger Dichte in kon-

tinuierlichem Strom und ungefähr auf die Mitte der Oberfläche einer bedeutenden Menge von erhitzter, in einem großen gußeisernen Gefäß befindlichen und nicht unter 90—93%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltender starken Säure fließen läßt, wobei gleichzeitig vom Boden des Gefäßes aus kontinuierlich konz. Schwefelsäure in einer solchen Menge abgezogen wird, daß das Niveau im Konzentrationsgefäß stets gleich oder nahezu gleich bleibt. Unseres Erachtens muß der Brennmaterialverbrauch bei dieser Methode der Eindampfung ein ziemlich beträchtlicher sein, und ferner glauben wir kaum, daß man eine höchstkonzentrierte und namentlich wasserhelle Verkaufssäure darin erzielen kann.

Von dem Zannerschen Konzentrationsverfahren D. R. P. 134 661 und von dem von Kaufmann & Co. D. R. P. 134 773, welche wir bereits in unserer Besprechung von 1903 berührten, ist uns auch heute nicht bekannt geworden, daß dieselben weiteren Eingang gefunden haben, letzteres dürfte überhaupt in der Praxis noch nicht eingeführt sein.

Unser Urteil über das Zannersche Verfahren ist auch heute noch, daß diese Anordnung der Eindampfungsapparate in einer gewissen Abhängigkeit von dem Röstofen und umgekehrt geraten muß, was seine großen Nachteile hat.

Die Apparate von Guttman, D. R. P. 109 247, und der Zeitzschen Eisengießerei und Maschinenbau-Aktiengesellschaft, D. R. P. 99 768, endlich der der Firma Frederking, D. R. P. 132 677, seien nur der Vollständigkeit wegen erwähnt. Eingang dürften diese Apparate kaum gefunden haben, und erübrigt es daher, auf dieselben näher einzugehen.

Endlich möchten wir noch ein aus Spanien stammendes neuestes Konzentrationsverfahren erwähnen, welches von A. Gaillard, Barcelona, erfunden und in verschiedenen Ländern zum Patent angemeldet ist.

Dasselbe beruht darauf, heiße Gase mit zerstäubter Schwefelsäure in Berührung zu bringen, und zwar in einem vollkommen leeren Turm. Die durch einen Generator aus Koks erzeugten heißen Gase treten unten in diesen Turm ein, während die zerstäubte Säure durch die Decke zugeführt wird. Es ist dieses also ein ähnliches Prinzip, wie es von Keßler in Clairmont Ferrand anfänglich angewendet, aber später wieder verlassen wurde. Keßler konstatierte bei der Einführung von überhitzter Luft in die Säure, daß die Entführung des Wasserdampfes durch Einwirkung überhitzter Gase auf die Säure der Konzentration derselben so gewaltig nützte, daß die volle Konzentration bereits bei unter 200° stattfindet. Jedoch war Keßler nach verschiedenen mißbratenen Versuchen gezwungen, eine Berührungsweise, ähnlich wie beim Gloverturn, zu verlassen, und die Verbindung zwischen den heißen Gasen und der Säure, wie bereits oben erwähnt, durch Einblasen der ersteren auf die auf horizontalen flachen Behältern ausgebreitete Säure zu bewerkstelligen, welches Verfahren bekanntlich jetzt noch bei seinem Apparat gehandhabt wird.

Ob es Gaillard tatsächlich gelungen ist, diese Schwierigkeiten durch seine Konstruktion

des Turmes, der aus Volvielava gebaut ist, zu beseitigen, ist abzuwarten. Der Erfinder behauptet dieses, und er gibt die Leistung des Apparates mit 5000—7000 kg, 92%, resp. mit 15 000—20 000 kg 60er Säure bei einer Ursprungssäure von 53° Bé., den Koksverbrauch für erstere, mit 8—10 kg und für letztere mit 3 1/2 kg an.

## Übersicht über die wichtigeren zur Erzeugung von Appretureffekten gebräuchlichen Mittel und Verfahren der letzten Zeit.

Von Dr. W. MASSOT.

(Eingeg. d. 18./2. 1906.)

(Nachtrag.)

In meinem Artikel auf S. 178 dieser Z. sind die von Kantorowicz im Jahre 1895 und nach dem englischen Patent 5574 hergestellten Stärkepräparate mit unter den sogenannten löslichen Stärken erwähnt worden. Die in Frage kommenden Fabrikate sind jedoch, wie ich bei einer neuerdings ausgeführten Prüfung mich zu überzeugen Gelegenheit hatte, mit der in heißem Wasser völlig löslichen Stärke nicht zu verwechseln. Das erstgenannte Produkt quillt beim Anschütteln mit kaltem Wasser etwas auf, ohne sich wesentlich zu verändern, erzeugt aber beim Kochen mit genügend Wasser eine kleisterartige, dicke Flüssigkeit von hoher Bindekraft, in welcher sich gequollene Flocken erkennen lassen, keine eigentliche Lösung. Das zweite Präparat, die sogenannte Quellstärke, besitzt die Eigentümlichkeit, schon beim Anschütteln mit kaltem Wasser einen homogenen Kleister zu bilden, welcher beim Kochen mit noch mehr Wasser in eine gelatinöse, homogene Flüssigkeit, ohne sich förmlich zu lösen, übergeht. Bei der praktischen Anwendung rührt man das erstgenannte Präparat, eine aufgeschlossene Stärke, mit der sechs- bis achtfachen Wassermenge kalt oder lauwarm an und kocht einige Zeit darauf eine halbe Stunde lang. Die Quellstärke wird unter Umrühren in die zehnfache Menge kalten Wassers eingetragen, wobei man sofort einen Kleister von hohem Klebevermögen erhält.

## Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1905.

Von O. MOHR.

(Eingeg. den 21./2. 1905.)

### I. Chemie der Rohstoffe.

Eigenartige Erscheinungen zeigten sich bei der Verarbeitung der Gersten des abnorm trockenen Jahres 1904. Die äußeren Merkmale, besonders die Farbe, ferner sehr niedriger Wasser- und Eiweißgehalt, ließen gute und lagerfeste und verarbeitbare Gerste erwarten. Das Gegen