

um eine Synthese eines Glycerinesters handelt, geht auch noch aus den nachfolgenden Versuchen hervor:

100 T. Palmkernölfettsäure 100%ig,
40 T. Glycerin 96%ig, rein,
10 T. Ferment

wurden zwei Tage gut verrührt. Die ursprüngliche Säurezahl der Palmkernölfettsäure von 254 war hierauf durch die partielle Bildung des Glycerinesters auf 161 gesunken. Es wurden hierauf 100 T. Wasser von 35° eingerührt, worauf nach einem Tage schon die Säurezahl auf 185 gestiegen war. Ein weiterer Zusatz von 100 T. Wasser von 35° bewirkte nach einem Tage schon die Erhöhung der Säurezahl auf 197,3, und am darauffolgenden Tage war die Säurezahl auf 214 gestiegen. Derselbe Versuch wurde mit doppelt dest., weißem Olein ausgeführt, wobei ohne Wasserzusatz die Säurezahl von 196 auf 145 sank und auf Zusatz von Wasser schließlich wieder auf 171 gebracht werden konnte. Wie diese Versuche also augenscheinlich zeigen, tritt bei der Anwesenheit von nur ganz geringen Mengen Wasser eine Synthese ein, die schließlich einen Gleichgewichtspunkt erreicht, der durch den Zusatz von Wasser, welches eine Hydrolyse bedingt, wieder verschoben wird.

Beim Verseifen der rückgebildeten Neutralfette wurde stets wieder die ursprüngliche Säurezahl der angewandten Fettsäuren erhalten; bei den etwas anhydrierten Fettsäuren war in diesem Falle naturgemäß die Säurezahl etwas höher. Versuch 4 mit Erdnußölfettsäure wurde mit größeren Mengen wiederholt, um das rückgebildete Neutralfett rein zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurde das Neutralfett-Fettsäuregemisch mit der zehnfachen Menge Wasser versetzt, mit Natronlauge unter Zusatz von etwas Kochsalz vorsichtig neutralisiert und die Emulsion mit Petroläther ausgeschüttelt. Nach dem Entwässern des Äthers und nach gutem Filtrieren wurde nach dem Verdampfen fast reines neutrales Erdnußöl gewonnen, das eine Säurezahl von 0,7 zeigte und nach dem Verseifen wieder eine reine Erdnußölfettsäure mit der Säurezahl 189,3 lieferte. In gleicher Weise wurde das durch Versuch 1 erhaltene Palmkernöl-Fettsäuregemisch ebenfalls nach dem Neutralisieren mit Natronlauge mit Petroläther behandelt, und auf diese Weise ein farbloses Fett isoliert, welches eine Säurezahl von 0,23 zeigte. Das bei der Verseifung dieses Fettes erhaltene Glycerin wurde sowohl durch verschiedene Reaktionen als Glycerin charakterisiert, wie auch durch die H e n n e r s c h e Bichromatmethode quantitativ bestimmt, wobei annähernd die theoretisch zu erwartenden Werte erhalten wurden.

Ber. ca. 13,3% Glycerin. Gefunden 14,5% Glycerin. Die Verseifungszahl des auf vorstehende Weise synthetisch erhaltenen Palmkernöls wurde mit 235 ermittelt, die nach der Verseifung wieder ausgeschiedene Fettsäure zeigt eine Säurezahl von 241. Es unterliegt deshalb wohl keinem Zweifel, daß fast ausschließlich das neutrale Triglycerid der Palmkernölfettsäuren vorlag.

Weitere Untersuchungen, ob bei der Synthese durch Ricinusferment lediglich Triglycerin oder auch Mono- und Diglycerine entstehen, sollen noch ausgeführt werden. Desgleichen soll auch untersucht werden, ob sich bei der Synthese durch

Ferment die Fettsäuren mit höherem Molekulargewicht leichter kondensieren als diejenigen mit niedrigerem Molekulargewicht, entsprechend der leichteren hydrolytischen Spaltung höherer Fettsäuren gegenüber den niedrigeren Fettsäuren.

Die vorstehend behandelte Reversibilität der Enzymwirkung hat besondere Bedeutung für die Tier- und Pflanzenphysiologie, denn wir wissen, daß sich im lebenden Organismus Tausende von katalytischen Prozessen zwischen den Geweben und den Flüssigkeiten abspielen. Ob nun der Prozeß im Sinne einer Spaltung oder Synthese verläuft, hängt, wie wir gesehen haben, von dem relativen Verhältnis der einzelnen Reaktionsprodukte untereinander ab. Bei der Hydrolyse wird also der End- oder Gleichgewichtszustand der Theorie am nächsten kommen, je mehr die Reaktionsprodukte mit Wasser verdünnt werden. Wird umgekehrt das Wasser entfernt, so wird sich der Gleichgewichtszustand nach der anderen Seite verschieben, und es wird eine Synthese eintreten. Besonders bedeutungsvoll wird diese Reversibilität für die Physiologie des lebenden Organismus, wenn es sich um synthetische Prozesse handelt, bei denen der Gleichgewichtszustand dadurch aufrecht erhalten wird, daß das durch die Synthese gebildete Produkt durch Diffusion in die Blutbahn entfernt wird, oder wo das Produkt unlöslich ist und nach der Bildung sofort aus der Reaktion ausscheidet, wie z. B. bei der Stärkebildung in den Pflanzen oder der Glykogenbildung im Tierorganismus.

Für den Glycerin- und Fettsäurechemiker hat die Erkenntnis der reversiblen Wirkung der Enzyme auch eine praktische Bedeutung. Da es ihm darauf ankommt, aus den Fetten recht viel Glycerin zu gewinnen, so sucht er mit dem Gleichgewichtszustand möglichst nahe an den Punkt der vollständigen Hydrolyse heranzukommen, indem er in verhältnismäßig großer Verdünnung arbeitet, wobei ihm jedoch praktische Grenzen dadurch gezogen sind, daß schließlich sich der Vorteil einer etwas höheren Hydrolyse und der Nachteil der starken Glycerinverdünnung das Gleichgewicht halten.

[A. 91.]

Kritische Betrachtungen über den Intensivbetrieb in der Schwefelsäurefabrikation.¹⁾

Dipl.-Ing. chem. AUREL NEMES, Brüssel.

(Eingeg. 12./I. 1911.)

Eine der ältesten und vielleicht der mannigfaltigsten durchgearbeiteten Industrien der Chemie ist die Schwefelsäurefabrikation in Bleikammern. Wir sollten daher fast glauben, daß die wesentlichsten theoretischen wie praktischen Fragen darin ein für allemal gelöst seien, wie das auf so manchen Gebieten der chemischen Industrie der Fall ist. Demgegenüber ist jedoch bekannt, daß die Theorie der Schwefelsäurebildung bei dem Kammervorgang

¹⁾ Vortrag, gehalten im Bezirksverein Belgien (Brüssel) am 17. Dezember 1910.

noch keine allgemein anerkannte Lösung gefunden hat, und es vergeht kein Jahr, welches nicht neuere Untersuchungen und Theorien bringt, ohne die Frage endgültig zu lösen. Meine Aufgabe ist heute nicht, über diese theoretischen Fragen zu referieren, vielmehr will ich bemüht sein, ein rein praktisches Problem ins richtige Licht zu stellen, nämlich das der Schwefelsäurefabrikation nach dem Kammervverfahren.

Das alte Kammervverfahren wurde nach dem vor einigen Jahren erfolgten plötzlichen Erstarken des Kontaktverfahrens als verloren betrachtet, dann aber möglichst vorteilhaft umgestaltet, neu belebt und wird heute neben dem Kontaktprozeß flotter als je betrieben. In Deutschland wurden im Jahre 1909 1 150 524 t H_2SO_4 erzeugt, wovon nur 6% mehr als 100%ig war. Das Intensivverfahren, das die hauptsächlichsten Neuerungen am Kammerprozeß in sich schließt, ist nichts als ein Sammelbegriff, der bislang nicht genügend präzisiert wurde. Gemeinsames Ziel ist, eine möglichst große Produktion in kleinem Raume zu erreichen und auf diese Weise durch Ersparnis an Raum und Anlagekapital, Verzinsung und Amortisation die Herstellungskosten der Schwefelsäure zu vermindern.

Es ist ja nur zu natürlich, daß der Fabrikant, wenn er eine moderne Schwefelsäureanlage bauen will, ein sehr großes Gewicht darauf legt, durch eine möglichst intensive Produktion vorteilhaft Säure zu fabrizieren. Ob es aber im absoluten Sinne ökonomischer ist, 4—8 oder 12 kg Kammersäure pro Kubikmeter herzustellen, das dürfte noch nicht endgültig entschieden sein. Ich war bemüht, teils nach meinen eigenen Erfahrungen, teils nach dankenswerten Angaben verschiedener Fabrikanten die Frage zu beleuchten, und ich hoffe, daß ich dadurch Anlaß geben werde, die Frage auch von anderer Seite zu erörtern, und daß dadurch ihr gegenwärtiger Stand möglichst geklärt wird.

Ich werde erst die mir gemachten Mitteilungen und Literaturangaben über das Problem kurz berühren, um die Entwicklung der Frage verfolgen zu können.

Mündliche Überlieferungen.

Gemäß Privatmitteilung des Herrn G. Delplace, Namur, sind schon in den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts Versuche gemacht worden, die Produktion zu forcieren, Versuche, die bei dem damaligen Stande der Technik völlig fehl schlugen. Wir finden wenige Angaben über Intensivproduktion in Frankreich, indessen wurde sie von der Manuf. de Glaces & Produits Chimiques de St. Gobain in großem Maßstabe durchgeführt. Als Besitzer einer beträchtlichen Zahl von Anlagen besaßen sie ihr ständiges Personal für Reparatur und Bau der Fabriken. Es ging infolgedessen die Direktion von dem Standpunkte aus, daß es ihr nicht allzuviel ausmachte, wenn die Kammern auch frühzeitig zugrunde gingen, insofern dieselben nur eine gewisse Quantität Säure produzierten, um der steigenden Anfrage genügen zu können. Man muß sich dabei die außergewöhnliche Steigerung des Kunstdüngerverbrauches vergegenwärtigen. Bei der großen Anzahl der vorhandenen Kammern beeinträchtigte sodann das Stilllegen eines Systems die Gesamtproduktion nicht wesentlich.

Literaturangaben.

Mitteilungen von G. C. Davis sind in Lunge's Handbuch S. 394 wiedergegeben. Derselbe arbeitete 7 Jahre intensiv mit einer Anlage, bestehend aus drei Kammern von je 1224 cbm Inhalt; wie weit der Intensivbetrieb forciert wurde, ist nicht angegeben. Lunge berichtet auch S. 409 über die ersten Resultate in Frankreich aus dem Jahre 1890, wonach man auf fast die doppelte Produktion pro Kubikmeter Kammerraum kam. Spätere Angaben Davis über die Forcierung des Betriebes (ibid. S. 410) ergeben bei

| Monohydr. | Salpetersäureverbrauch |
|-----------|------------------------|
| kg | % |
| 2,57 | 1,42 |
| 3,40 | 1,66 |
| 4,25 | 2,03 |
| 6,04 | 2,47 |

Der Wert dieser Angaben wird dadurch beeinträchtigt, daß der relativ hohe Salpeterverbrauch in allen Fällen ein zu hoher ist, was kleinen Absorptionräumen zuzuschreiben ist.

Als, wie schon angedeutet, im Jahre 1900 das Kontaktverfahren der Badischen Anilin- und Soda-fabrik bekannt wurde, dem bald andere folgten, wurde aus dieser Richtung eine gefährliche Konkurrenz befürchtet, und so kam eine starke Bewegung zustande, um das Intensivverfahren weiter zu entwickeln, Verbesserungen, sowie Neuerungen in das Kammervverfahren einzuführen, um es konkurrenzfähig zu gestalten. Die in diesem Jahre erschienene Publikation von Pierron (Chem. Ind. 19, 377) spricht von einer Minimalproduktion von 3 kg 60° Bé. Säure entsprechend 2,34 kg Monohydrat, während in Benkerschen Systemen 3,6 bis 4,00 kg und in Meyers Tangentialkammern 3,2—3,4 kg Monohydrat erzeugt werden sollen. In Amerika sollen sogar in Faldingschen Systemen 6,2 kg H_2SO_4 , d. i. 10 kg Kammersäure erzeugt werden. (Min. Ind. 1901.) — Von nun an folgen sehr ausführliche Publikationen; die Diskussion über die Stellung des Ventilators wird eine lebhaftere, indem auch besonders mehrere Konstrukteure das Wort ergreifen, um für die Leistungen ihrer Systeme Belege zu liefern. Speziell berichtet Lütty im Jahre 1902 (diese Z. 15, 242) mit H. Niefenführ über ihre Resultate und spricht als erster von einer Produktion von 12 kg Kammersäure 50° Bé., doch ohne Angaben über Salpeterverbrauch und Lebensdauer der Anlage. Dann folgen die Berichte von Hartmann und Benker (diese Z. 16, 867 [1903] und 17, 554 [1904]), die 6—7 kg 53° Bé. Säure, d. h. 3,98—4,58 Monohydrat mit 1% Salpeter und später 8,5—8,75 kg 53° Bé. Säure mit 0,7—1,1 Salpeter zu fabrizieren angeben. Über Lebensdauer und Reperaturspesen solcher Anlagen ist nichts publiziert. In Niefenführs späteren Angaben (diese Z. 19, 61 [1906]) finden wir eine allgemeine Äußerung über die Abnutzung des Bleies, indem er voraussetzt, daß der Angriff des Metalles beim Intensivverfahren kleiner sein müßte, denn derselbe dürfte im allgemeinen eher die Folge der Unachtsamkeit des Personals sein, was bei der Intensivproduktion weniger möglich ist, da eine viel genauere Aufsicht erforderlich wird, um den Betrieb in Ordnung zu halten. Außerdem wird behauptet,

daß die verwendete Menge Blei kleiner ist, und demgemäß müßten auch die Unterhaltungsspesen und Amortisationsquote verhältnismäßig kleiner sein. Auf diesen wichtigen Punkt der Frage wollen wir noch später zurückkommen. Über Meyers Tangentialkammern wurde von Heß (diese Z. 18, 376 [1905]) berichtet, der nach fünfjährigem Betrieb eine Produktion von 6 kg 50° Bé. Säure mit 0,54% Salpetersäureverbrauch erreicht, entsprechend 3,75 kg Monohydrat pro Kubikmeter. — 1905 bringt Lütty (diese Z. 18, 1253) eine Erörterung der Intensivproduktion mit besonderer Rücksicht auf die Zweiteilung des Glovers, Patent 140 825 von H. H. Niedenföhr, wonach der Preis der Säure durch dieses Verfahren um 17,5% verbilligt worden sein soll. Diese Ausführungen werden von H. Niedenföhr (diese Z. 19, 861 [1906]) nochmals erörtert, jedoch von Neumann (diese Z. 19, 477 [1906]) einer sehr berechtigten und scharfen Kritik unterworfen, die scheinbar nicht genügend Beachtung fand. H. Petersen berichtet (diese Z. 20, 1101 [1907]) über Beobachtungen aus einer Hütte, wo man versuchsweise die Produktion einer Kammer forcierte, während eine zweite Parallelanlage mit 3 kg Produktion weitergeführt wurde.

Die Kammern des intensiven Systems wurden nach 11, die des anderen nach 12 Jahren wegen Durchlochung des Bodens stillgelegt; die Bleistärken wiesen keine besondere Differenz auf. Derselbe Autor berichtet, daß es ihm gelungen sei, die Produktion einer Anlage von 4,8 kg Kammersäure mit 2,7% Salpetersäureverbrauch auf 8,4 kg pro Kubikmeter zu steigern, indem der HNO_3 -Verbrauch auf 1,1% herabgemindert wurde. Autor schreibt diese Änderung seinem Doppelringe zu, worin man ihm aber nicht zustimmen kann. Aus den Beschreibungen des Autors wird es nämlich augenscheinlich, daß in der Hütte, wohl den Arbeitsverhältnissen entsprechend, ganz mangelhafte Aufsicht und Disziplin herrschten. Bei solchen Verhältnissen, wo man mit 2,7% Salpetersäureverbrauch und ganz unregelmäßigen Blendechargen arbeitete, hätte man wohl leicht mit Disziplin und Regelmäßigkeit im Betriebe ganz außergewöhnliche Verbesserungen erzielen können. Es ist bei den Metallhütten die Schwefelsäurefabrikation oft ein mehr oder minder unangenehmer Ballast, sie legen auf diese Fabrikation viel weniger Gewicht, als der Säurefabrikant. Eine große Abnutzung des Bleies in solchen Fällen war ganz natürlich; und bei einem Intensivsystem, welches mit 1,1% Salpetersäure auskommt, wird das Blei jedenfalls weniger angegriffen, als es in einem vernachlässigten, nicht intensiven Betrieb, wo 2,7% Salpetersäure verbraucht werden, der Fall ist, da der Verschleiß größtenteils den Stickstoffsäuren zuschreiben ist. Eine Kritik über das Patent 208 028 hat Schmiedel (diese Z. 22, 249 [1908]) geübt. Gemäß Angaben O. Proelß (Chem.-Ztg. 1910, 1322) ist das Verhältnis der Produktion und des Salpeterverbrauches bei 4,35 kg 60er Säure 2,2% und bei 7,24 kg 60er Säure 3,51%. Dem entsprechend 3,39 kg Monohydrat mit 3,65% Salpetersäure und 5,65 kg Monohydrat mit 5,81% HNO_3 36° Bé. Aus der Literatur kann ich noch die Angaben von Oplizier, der über das Hruschauer-Verfahren berichtet (diese Z. 22, 1961 [1909]); es

sollen bei diesem Verfahren etwa 31,2 kg Monohydrat pro Kubikmeter Reaktionsraum mit einem Verbrauch an Salpetersäure von 0,72% erreicht worden sein.

Die Idee, anstatt Kammern nur Türme zu verwenden, wurde schon (diese Z. 19, 1705 [1906]) von Dr. Neumann in Vorschlag gebracht; über das Hruschauer, wie Griesheimer Turmverfahren sind keine anderen Publikationen seither (H.-V., Frankfurt, Ref. diese Z. 22, 1961 [1909]) erschienen, doch werde ich, auf diese Frage zurückzukommen, noch Gelegenheit haben.

Praktische Angaben.

Ich will nun einige Angaben machen über praktische Erfahrungen über Arbeitsweise und Lebensdauer verschiedener Anlagen, die mir auch zu meinen Schlußfolgerungen als Anhaltspunkt dienen sollen.

In einer Fabrik in Belgien, unweit von Brüssel, ist die Produktion ziemlich gleichmäßig auf dem Niveau von 3,5–3,9 kg 60° Bé. entsprechend 2,2 bis 2,44 kg Monohydrat. Salpetersäureverbrauch 0,45–0,50%. Die Systeme bleiben 18–20 Jahre im Betrieb, doch legt man sie alle 4–5 Jahre still, um den Glover neu zu füllen und die einzelnen Teile wieder gründlich in Stand zu bringen. Eine andere Fabrik im Rheinlande erzeugt in 3000 cbm-Systemen 9000 kg 60° Bé. mit 0,40% Salpetersäureverbrauch im Durchschnitt. In derselben Fabrik arbeitet ein System seit 25 Jahren, worin allerdings nur 2,50 kg 60er Säure erzeugt werden mit in den letzten Jahren erhöhtem Salpetersäureverbrauch.

Eine Fabrik in Frankreich hat Kammern mit 5000 cbm Inhalt. Die Produktion beträgt 4,8 kg 60er Säure Salpeterverbrauch 0,61% auf 60er Säure gerechnet. Die Lebensdauer dieser Anlagen läßt sich auf 15–17 Jahre beziffern. Alle diese Fabriken sind gut geleitet und werden mit oder ohne Ventilatoren betrieben.

Sehr interessante Mitteilungen erhielt ich von einer großen Säurefabrik des Rheinlandes, wo man das Intensivverfahren mit den verschiedensten Neuerungen ausprobierte, nachdem man vorher jahrelang nicht forciert gearbeitet hatte. Die großen Reparaturspesen und die geringe Lebensdauer der Anlagen, etwa 8 Jahre, bewogen die Besitzer, mit dem stark intensiven Betrieb aufzuräumen und nun eine Produktion von 6,0 kg Kammersäure mit 1,10% Salpetersäureverbrauch zu betreiben. Eine Fabrik, die ich vor etwa drei Jahren längere Zeit beobachtete, produzierte 7 kg 53° Bé. Säure pro Kubikmeter mit 1,45% Salpetersäureverbrauch, diese Zahlen entsprechen 4,67 kg Monohydrat mit 2,82% Salpetersäure 36° Bé.

Eine Anlage im Osten Deutschlands arbeitet sehr intensiv, indem man eine Durchschnittsproduktion von 8,5 kg Säure mit einem System von 2500 cbm erzielt. Zeitweise wurde die Produktion bis 12 kg getrieben, wobei der Salpetersäureverbrauch 1,8–2,2% betrug.

Eine Anlage in Österreich produziert 10 kg Kammersäure mit einem Salpetersäureverbrauch von 1,30%. Die Reparaturkosten waren bei diesem System sehr hoch, es wurden an solchen in den ersten drei Jahren etwa 50 000 K. verauslagt. Diese An-

lage war mit Ventilatoren zwischen Öfen und Staubkammer und zwischen den zwei Gay-Lussacs versehen. Laut Angaben von Dr. Th. Meyer produzierte man in seinen Tangentialkammern 8 kg Kammersäure gleich 5 kg Monohydrat, wobei der Salpetersäureverbrauch 0,8%, auf Kammersäure gerechnet, war. Diese Beobachtungszahl erstreckt sich auf Resultate einer kurzen Periode; im allgemeinen dürfte der Salpetersäureverbrauch etwas größer sein.

Die folgende Tabelle gibt die angeführten Angaben übersichtlicher, wobei alle auf Monohydrat und der Salpetersäureverbrauch auf dieselbe Säure bezogen umgerechnet wurden.

| | kg | kg | Lebensdauer |
|------------|-----------|-----------|-------------|
| A. | 2,20—2,40 | 0,58—0,64 | 18—20 |
| B. | 2,34 | 0,51 | 20 |
| C. | 3,74 | 1,01 | 15—17 |
| D. | 3,75 | 1,76 | — |
| E. | 5,00 | 1,28 | — |
| F. | 5,94 | 2,88 | 8—10 |
| G. | 6,25 | 2,64 | — |

Diese Angaben können als Typen verschiedener Produktionen betrachtet werden, indessen liegt der Gedanke nahe, daß die Resultate sehr von der Arbeitsweise, Rohmaterialien, Einrichtung usw. abhängen. Eine ausnahmslose Regel ist es jedoch immer, daß der Salpetersäureverbrauch mit steigender Produktion zunimmt, und zwar bei starker Färbung unverhältnismäßig höher steigt. So läßt sich im allgemeinen bei ganz verschiedenartig konstruierten Systemen beobachten, daß der Salpetersäureverbrauch etwa folgenden Schwankungen unterworfen ist.

| Produktion Kammersäure | Salpetersäure- verbrauch |
|---------------------------|-----------------------------|
| 3 | 0,35—0,55 |
| 4 | 0,50—0,70 |
| 5 | 0,60—0,90 |
| 6 | 0,70—1,10 |
| 7—8 | 0,80—1,30 |
| 8—9 | 1,00—1,60 |
| 9—10 | 1,20—1,80 |
| 10—12 | 1,50—2,00 |

Die Schwankungen sind bei forciertem Betrieb größere als bei kleiner Produktion.

Was das Ausbringen des angewandten Schwefels anbelangt, so wurde einige Male bei dem Intensivverfahren eine kleine Verminderung beobachtet, welche aber nicht bedeutend ist. Es ist eben immer eine schwierige Sache, eine Intensivkammer in richtigem Zustande zu halten, und eine kleine Nachlässigkeit des Personals, mit der man aber doch immer rechnen muß, ist ein nicht leicht zu reparierender Fehler; demgegenüber ist der Gang einer nicht belasteten Kammer fast ein Kinderspiel.

Bezüglich der Unterhaltungsspesen fällt natürlich die Art der Konstruktion, wie die der Betriebsweise stark ins Gewicht. Es ist aber unbestreitbar, daß die Reparaturkosten entschieden größer sind bei einer Produktion von 10—12 kg pro Kubikmeter als bei einem normalen Betrieb von 5 kg Belastung, und die von Lütty und Niedenführ veranschlagten 12 000 M (diese Z. 15, 242 [1902]) werden eher genau als zu reichlich gerechnet sein. Es ist aber wohl ausgeschlossen, daß dieselbe

Summe für ein Intensivsystem von 50 000 kg Monohydratproduktion pro Tag genügen würde, wie es Lütty (diese Z. 18, 1257 [1905]) als wahrscheinlich angibt. Wir wollen nun die Anlagekosten einiger Systeme bei verschiedenen Produktionen miteinander vergleichen, um dann die Rentabilität berechnen zu können.

Anlagekosten.

Bei der Aufstellung dieser Berechnung kann ich nicht umhin, die Daten Niedenführ-Lütty zu erwähnen. Bei Errichtung einer Schwefelsäurefabrik wird jeder vorsichtige Unternehmer ein Grundstück auswählen, welches der Produktionssteigerung nicht hinderlich ist und die Vergrößerung der Anlage gestattet; braucht man doch in einem Betriebe immer viel Platz, einmal, um die Rohmaterialien anhäufen zu können, und dann, um die Abbrände, die nicht immer gleichmäßig gut verwertet werden können, aufzuspeichern. Ich halte es also für nicht ganz richtig, bei Aufstellung einer Kalkulation auf die Grundfläche der Anlage ein zu großes Gewicht zu legen, um so weniger, als man auf derselben Oberfläche, z. B. bei höheren Kammern, ganz verschieden große Systeme auführen kann. Ich will als Beweis den Fall der Falding sehen Kammern erwähnen, die gewiß sehr wenig Terrain bedecken im Vergleich mit den europäischen Konstruktionen. Die Aufstellungen von Niedenführ-Lütty, in Lunges Handbuch S. 840 abgedruckt, will ich hier als allbekannte nicht wiederholen, um so weniger, als sie schon von Neumann (diese Z. 19, 477 [1906]) genügend besprochen worden sind.

Anlagekosten. Ich will vielmehr die Anlagekosten, die ich aus eigener Erfahrung bei mehreren Konstruktionen kontrollieren konnte, für vier verschiedene Anlagen bei einer Tagesproduktion von 30 t Kammersäure idealiter zusammenstellen. Die Anlagen sind alle mit Glover und zwei Gay-Lussacs gedacht, Ventilator, Wassereinspritzung usw. Die Produktion des Systems 1 wird mit 3 kg, des Nr. 2 mit 5 kg, des Nr. 3 mit 8 kg und des Nr. 4 mit 10 kg Kammersäure pro Kubikmeter angenommen. Dem entsprechen im ersten Falle eine Anlage von 10 000 Kubikmetern, im zweiten von 6000 cbm, im dritten von 3750 cbm und im vierten von 3000 cbm. Dies bedeutet an Grund und Boden eine Oberfläche von 1100, 720, 480 und 400 qm per System, was ca. ein Fünftel der Gesamtoberfläche beträgt, die für eine Fabrik erforderlich ist. Ich habe in meinen Aufstellungen bloß diese Differenzen berücksichtigt. Die maschinelle Einrichtung, wie die Gebäude und die Ofenanlage, wird bei derselben Produktion fast gleich sein. Eine Differenz entsteht daher nur in dem eigentlichen Kammerbau und in der verwendeten Bleimenge.

Die Anlagekosten wären demnach die folgenden:

| | | | | |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Terrain | 52 000 | 44 000 | 39 000 | 38 000 |
| Gebäude | 50 000 | 50 000 | 50 000 | 50 000 |
| Maschinen . . . | 18 000 | 18 000 | 18 000 | 18 000 |
| Kiesöfen | 50 000 | 50 000 | 50 000 | 50 000 |
| Blei | 120 000 | 84 000 | 50 000 | 40 000 |
| Türme, Kammergerüst | 180 000 | 100 000 | 75 000 | 60 000 |
| Total M | 470 000 | 346 000 | 282 600 | 256 000 |

Diese Angaben werden der Wirklichkeit sehr nahe kommen und können bei dem Selbstkostenpreis der Säure als Anhaltspunkt dienen. Ich habe nun die Kalkulation bei diesen vier Anlagen durchgeführt und dabei getrachtet, möglichst den praktischen Erfahrungen gerecht zu werden. Ich habe die Preise von Schwefel nach den Angaben von Niedenfürh mit 1,28 M pro 100 kg Monohydrat eingesetzt, obwohl diese Zahl den heutigen Verhältnissen nicht ganz mehr entspricht, doch handelt es sich nur um die Proportionen verschiedener Fabrikationsweisen.

Selbstkostenberechnung.

Bei der hier aufgestellten Selbstkostenberechnung ist der Salpetersäureverbrauch gemäß der Produktion mit 0,60, 0,88, 1,76 und 2,40 auf Monohydrat berechnet eingesetzt, Zahlen, die für das Intensivverfahren noch eher als günstig gelten mögen. Den Kohlenverbrauch schlug ich mit 14% Kohle auf Monohydrat gerechnet an, während der Arbeitersatz mit 10 Mann à 4 M gerechnet wurde. Die Reparaturkosten wurden praktischen Erfahrungen gemäß mit 4000, 5000, 9000 und 12 000 M angeschlagen, worin sämtliche Reparaturen wie Neu- und Reparaturen der Türme, Ventilatoren usw. mit eingegriffen sind. Die Amortisationsquote habe ich der wahrscheinlichen Lebensdauer der verschiedenen Kammern angepaßt, und zwar bei Nr. 1 mit 5% entsprechend einer Lebensdauer von 20 Jahren, bei Nr. 2 mit 7,6% entsprechend 16 Jahren, bei Nr. 3 mit 8% entsprechend einer Lebensdauer von 12½ Jahren und bei Nr. 4 mit 10% entsprechend einer 10jährigen Produktionsdauer. Der übrige Teil der Anlage wurde in allen vier Fällen mit 5% amortisiert. Die Verzinsung des Kapitals wurde mit 5% angenommen. Bei der Berechnung der Amortisationsquote habe ich nicht das ganze Kapital in Rechnung gezogen, sondern weniger, indem ich das Terrain und 70% der eingebauten Bleimenge in Abzug brachte. Es ist ja bekannt, daß bei dem Abreißen der Kammern der größte Teil des Bleies wiedergefunden wird, und daß das Walzwerk etwa 15% als Fassonierungskosten für das neue Blei berechnet. 15% nahm ich als effektiven Verlust an, welche Bleimenge als Schlamm mit der Säure expeditiert wird.

Der Kostenpreis der Schwefelsäure in den vier verschiedenen Anlagen wäre somit, als Monohydrat berechnet, der folgende:

| H ₂ SO ₄ -Produktion pro cbm | 1,87 kg | 3,28 kg | 5,00 kg | 6,26 kg |
|---|---------|---------|---------|---------|
| Schwefel | 1,280 | 1,280 | 1,280 | 1,280 |
| Salpetersäure | 0,120 | 0,176 | 0,352 | 0,480 |
| Kraft und Licht . . . | 0,200 | 0,200 | 0,220 | 0,220 |
| Arbeitslohn | 0,210 | 0,210 | 0,210 | 0,210 |
| Reparaturkosten . . . | 0,060 | 0,073 | 0,131 | 0,189 |
| Amortisation | 0,245 | 0,225 | 0,193 | 0,193 |
| Zinsen | 0,345 | 0,252 | 0,206 | 0,187 |
| Total M | 2,460 | 2,416 | 2,592 | 2,749 |
| Preis der 50° Bé.-Säure | M 1,538 | 1,510 | 1,620 | 1,720 |

In diesen Preisen sind die Generalspesen nicht mit eingerechnet, diese sind als gleichwertig angenommen. Im übrigen kann bei einer Intensivfabrik verhältnismäßig sehr wenig Kapital gespart werden,

denn wenn wir alles rechnen, so kann das Verhältnis des Betriebskapitals nicht intensiven und einer Intensivfabrik wie 700 000 zu 600 000 gestellt werden.

Diese Berechnungen, die auf Angaben aus der Praxis gegründet sind, beweisen, daß die übertriebene Forcierung der Kammern der allgemeinen Voraussetzung widersprechend die Herstellungskosten der Säure höher setzt als eine normale Produktion von etwa 6 kg Kammersäure pro Kubikmeter. Der Grund dieser Tatsache liegt teils in der verhältnismäßig sehr großen Abnutzung und der daraus entstehenden Amortisation und Reparaturkosten und im erhöhten Salpetersäureverbrauch. Es ist nun erwiesen, daß bei dem Intensivbetrieb das Blei stärker verschlissen wird; denn die Temperatur der Kammern ist höher, und die Salpetersäurezirkulation größer. Endlich ist es eine größere Quantität Säure, die sich pro Quadratmeter kondensiert und den schützend wirkenden Bleischlamm abwäscht. Es ist demnach als festgestellt zu betrachten, daß bei einer Neuanlage der stark intensive Betrieb nicht erwünscht ist, und es bleiben für die Befürwortung desselben nur Spezialfälle übrig, wie z. B. Unmöglichkeit der Vergrößerung einer Fabrik oder Spezialkonjunkturen, Stilllegen einer anderen Anlage zwecks Reparatur usw.

Zukunftssysteme.

Es ist nun fraglich, ob die oben angeführte Behauptung keine Verschiebung im günstigen Sinne bei einer noch in ganz erhöhtem Maße forcierten Produktion erlaubte, und zwar denke ich an das Turmverfahren, wie es in Griesheim, D. R. P. 226 100, oder in Hruschau existiert, oder wie von E. W. Kaufmann gedacht, D. R. P. 226 219. Das allgemeine Interesse wird sich um so mehr diesen neuen Richtungen zuwenden, als die meisten großen Unternehmungen durch ihre eigenen Erfahrungen dazu bewogen wurden, mit dem stark intensiven Betrieb aufzuräumen, dagegen werden die Neuerungen, die als Folgen des Intensivbetriebes aufkamen, z. B. Ventilator, Wasserstaub usw., in rationeller Weise angewandt.

Laut Mitteilungen, die mir aus Hruschau zugehen, befindet sich daselbst ein System, bestehend aus sechs Türmen, wovon drei zur Reduktion der Nitrosen oder Oxydation der schwefligen Säure und drei andere zur Absorption der Nitrosengase dienen. Bekanntlich spielt sich dabei ein Teil der Reaktionen in Emulseuren ab. Die durchschnittliche Produktion beträgt 25 kg Monohydrat pro Kubikmeter Reaktionsraum, wobei der Salpetersäureverbrauch nicht mehr als 110% auf Kammersäure berechnet, beträgt, entsprechend 0,68% Monohydrat. Der Kraftverbrauch der Anlage wurde mir mit 15 PS. angegeben, was nicht viel wäre. Es ist momentan unmöglich, über die Vorteile einer solchen Anlage zu sprechen, und es bleibt abzuwarten, bis einige Zeit verstrichen ist, um über Reparatur und Lebensdauer der Anlagen genauere Angaben zu haben, und um die Gestehtungskosten der Säure berechnen zu können. Jedenfalls ist es ein schönes Resultat, wenn die Lebensfähigkeit solcher Anlagen als bewiesen betrachtet werden

kann, und es ist auch in der absehbaren nächsten Zukunft wahrscheinlich, daß die Säurehebungs-kosten eine beträchtliche Verminderung erreichen werden, wodurch die Turmverfahren eine neue Stütze gewinnen werden.

Ich will nun noch ganz kurz im Anschluß an meine Ausführungen über das Intensivverfahren, der Apparate und einiger Neuerungen Erwähnung tun, die während der letzten Jahre aufkamen. Im Ofenbetrieb nimmt die Verbreitung der mechanischen Röstöfen immer mehr zu, es sind die bewährtesten Systeme, die von Herreshoff, Wedge und Kaufmann, welche mancherlei Modifikationen unter anderen Namen aufweisen. Die Nachteile sind bekannterweise das Zusammenbacken der Erze, die Staubentwicklung und der Verschleiß und Bruch der Arme. Alle diese Fragen, sowie die Lösung des Problems der Blenderöstung im mechanischen Ofen ist das Feld, auf dem am regsten gearbeitet wird. Bezüglich Staubkammern soll eine neue Konstruktion, auf die Oberflächenanziehung basiert, Einführung finden; es ist mir jedoch momentan aus Patent-rücksichten versagt, näheres darüber zu berichten. Die Wassereinspritzung, die fast überall Einführung fand, zeigt gute Ergebnisse, nur ist es wünschenswert, auch diese Neuerung, wie so manche andere, mit Maß und Ziel anzuwenden. So wurde ich z. B. in eine Fabrik, die ziemlich nordöstlich in Ungarn liegt, berufen, die von einer großen Installationsfirma gebaut wurde und nicht tadellos funktionierte. Anfang Dezember bei -20° Kälte waren natürlich sämtliche Wasserleitungen eingefroren, deshalb läßt sich in solchen, wie anderen Spezial-fällen der Kessel nicht ohne weiteres entbehren. Es ist nicht genug zu empfehlen, sich den speziellen lokalen Verhältnissen möglichst anzupassen, was nur leider oft versäumt wird. Der Ventilatorbetrieb ist auch stark verbreitet. Hinter den Öfen wird mit gutem Erfolg der neue Ventilator K. K. K. System Rateau, verwendet, welcher in seinen Details aufs beste durchgearbeitet wurde und es gestattet, die Gasquantitäten, die er liefert, in großen Grenzen zu ändern, ohne daß dadurch der Wirkungsgrad erheblich schwanken würde. Siehe Bontes Artikel (Z. Ver. d. Ing. 1910, 1661). Am Ende der Systeme werden Blei oder Steinzeugventilatoren verwendet. Die Lebensdauer der ersteren kann auf 3—5 Jahre gesetzt werden, während die Steinzeugexhaustoren viel länger tadellos funktionieren. Vielfach sind Ventilatoren auch stillgelegt worden, besonders in Frankreich, da bei Anlagen, wo ein solcher vorn arbeitete, das Abreißen der Bleilaschen durch die Vibration hervorgerufen wurde. Im ganzen besteht nach wie vor der Anspruch G. Delplaces und G. Schliebs' nur zu Recht, daß es ganz ohne Belang ist, ob der Zug mit einem Ventilator oder Kamin und Regulator erreicht wird, die Hauptsache ist, daß überhaupt genügend Zug vorhanden ist.

Die Lunge-Rohrmannschen Platten-türme werden scheinbar weniger verwendet. Das Verfahren von H. Niedenföhr, D. R. P. Nr. 140 825, ist von ihm selbst als unzulänglich verlassen worden, da die Zerteilung der Gloverfunktion eine schlechte Denitrifikation und schlechte Konzentration zur Folge hat. Um diesem Übelstande abzuweichen, wollte Niedenföhr die Zerteilung in einem einzigen Turm ausführen, D. R. P. Nr. 207 760; über diesen wurde jedoch nichts näheres bekannt.

Das Tangentialsystem von Dr. Th. Meyer, D. R. P. Nr. 101 376 und 226 792, hat gute Resultate aufzuweisen, es sind bislang 39 Fabriken nach diesem Prinzip erbaut worden. Diese Konstruktions-art ist die einzige, die bisher bei intensivem Betrieb gute praktische Erfolge aufzuweisen hat, sie ist teils in Eisen ausgeführt, was im allgemeinen teurer in der Konstruktion ist, aber demgegenüber Vor-teile bietet.

Das Patent Nr. 208 028 von H. Petersen hat, insoweit es die Forcierung des Betriebes erstrebt, keine Bedeutung aus den oben angeführten Gründen. Die Wirkung des Doppelringes als Absorptionsturm kann nicht bezweifelt werden; die Regenerativwirkung, die dem Turm von Petersen zugeschrieben wird, kann kein Praktiker befürworten, vielmehr wird jeder darauf sehen, daß die Absorptionsanlagen keine größeren Mengen schwefeliger Säure bekommen, die hier nur Unheil anstellen würden.

Bezüglich der Konzentration der Schwefelsäure hat Stolzenwald vor kurzem (diese Z. 23, 1975 [1910]) die Verhältnisse geschildert, die seither von Duron (ibid. 23, 2307 [1910]) ergänzt worden sind. An diese Ausführungen anknüpfend, würde ich noch die Wichtigkeit der neuen Quarzschalen hervorheben, die zweifelsohne in der nächsten Zukunft viel Verwendung finden werden. Es gehört natürlich besondere Erfahrung dazu, die Quarzschalenkonzentration rationell zu gestalten, aber mit Spezialfeuerung und anderen Dispositionen wird eine billige Quarzkonzentration dem verhältnismäßig teureren Gaillard- und Keßlerapparat einen gehörigen Raum abstreiten können.

[A. 9.]

Zur Theorie des Bleikammerprozesses.

Von O. WENTZKI.

(Eingeg. 23./I. 1911.)

Wie vorauszusehen war, haben meine Ausführungen¹⁾ über die Vorgänge beim Bleikammerprozeß die Zustimmung von Raschig und Berl nicht gefunden. Sie bestreiten²⁾ zwar im allgemeinen nicht die Richtigkeit meiner Beobachtungen, wohl aber die daraus gezogenen Schlüsse. Raschig wendet sich im Eingange seiner Publikation gegen die neue Nomenklatur, „die sowohl Jurisch als auch Wentzki einzuführen suchen“, und legt dagegen Verwahrung ein. Mich selbst betrifft sein Protest nur, soweit der von Raschig als Nitrosulfosäure benannte Körper in Betracht kommt, den ich als nitrosylige Schwefelsäure angesprochen habe. In bezug hierauf sagt Raschig: „Ich denke, jeder Vater hat ein Recht, zu verlangen, daß man sein Kind so nenne, wie er es getauft hat.“ Raschig hat seinen Protest an die verkehrte Adresse gerichtet. Lunge und Berl gegenüber

¹⁾ Diese Z. 23, 1707 (1910).

²⁾ Diese Z. 23, 2241 (1910).