

Die Umsetzung von Manganosulfat mit Permanganat verläuft im Sinne der Guyard'schen Reaktion und nach der von Rose und Schorle in mehr angenommenen Gleichung.

Dem Mangandioxyd ist ein katalytischer Einfluß auf die Reduktion des Permanganats zu Mangandioxyd zuzuschreiben, der erhöht wird durch Wärme, durch Konzentration der Lösungen, durch einen Überschuß an Permanganat und vielleicht noch durch andere Einflüsse. Für die Kubel'sche Bestimmung ist unter den vorgeschriebenen Bedingungen der katalytische Einfluß ohne Bedeutung.

Die Reduktion des Permanganats durch organische Substanzen verläuft in saurer Lösung unter Bildung von Manganosulfat und ev. unter gleichzeitiger Ausscheidung von Mangandioxyd, in neutraler Lösung unter Bildung von Mangandioxyd, kann sich aber in diesem Falle bei einem Überschuß an organischen, namentlich stark reduzierenden Substanzen, bis zum Manganoxyd fortsetzen.

Bei den Oxydierbarkeitsbestimmungen muß Permanganat stets in reichlichem Überschuß vorhanden sein, da sich sonst ev. ausgeschiedenes Mangandioxyd an der Oxydation beteiligen könnte, dadurch aber die Oxydation verlangsamt, und die Befunde zu niedrig ausfallen würden. Der oft empfohlene Zusatz von Manganosulfat bei Wässern, die viel Chloride enthalten, ist daher auch aus diesem Grunde nicht empfehlenswert, da er eine Vermehrung des Mangandioxys zur Folge hat; es empfiehlt sich vielmehr in solchen Fällen die Methode von Schulze zur Anwendung zu bringen.

Nach meinen Versuchen kann die Kubel'sche Methode, abgesehen von einigen Mängeln, die ihr sicher noch anhaften, für die Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser sehr gute Verwendung finden, und infolgedessen als ein brauchbarer Faktor für die Bewertung von Wässern mitbenutzt werden.

[A. 83.]

Über Rohölfeuerung in den Vereinigten Staaten von Amerika.

Von K. PIETRUSKY.

(Eingeg. 10. 5. 1911.)

Wenn C. Haslinger in seinen in dieser Z. (S. 625, 687, 817) veröffentlichten Reiseindrücken von den Vereinigten Staaten bemerkt, daß „die Zeiten, da das erbohrte Rohöl („crude oil“) als Heizmaterial für Dampfkessel, für metallurgische und andere technische Zwecke ausgedehnte Verwendung fand, im allgemeinen vorüber sind,“ so soll sich dies, was allerdings aus dem zitierten Bericht nicht zu erkennen ist, offenbar nur auf die von ihm besuchten Oststaaten beziehen. Die dort und in den mittleren Staaten geförderten Leichtöle lassen sich natürlich weit besser in den Raffinerien verwerten. Anders steht es aber mit dem in den westlichen Staaten geförderten Schweröl, das in gewaltigen Mengen zur Rohölfeuerung verwendet wird.

Nach dem Bericht des Washingtoner geologi-

schen Vermessungsamtes über die Petroleumproduktion der Vereinigten Staaten i. J. 1909 sind von der gesamten Verbrauchsmenge von rund 195 950 000 Faß (von 159 l) 50 720 000 Faß für Heizzwecke verwendet worden, und zwar in Californien 37,7 Mill., Texas 5,7 Mill., Kansas und Oklahoma 4,7 Mill., Louisiana 2,5 Mill., Illinois 0,1 Mill. Faß. Dagegen wurden von der Ölförderung des „appalachischen“ Ölfeldes nur 2500 Faß und von derjenigen des „Lima“-Ölfeldes auch nur 4700 Faß für diesen Zweck verbraucht. Im Jahre 1908 hatte der Verbrauch von Heizöl im ganzen 40,4 Mill. Faß (bei einem Gesamtverbrauch von 193,5 Mill. Faß) und i. J. 1907 32,6 Mill. Faß (bei einem Gesamtverbrauch von 172 Mill. Faß) betragen. Die Rohölfeuerung hat also in den beiden letzten Berichtsjahren einen sehr bedeutenden Fortschritt gemacht.

Die größten Konsumenten von Heizöl sind die Eisenbahnen. Nach dem Washingtoner Bericht ist ihr Verbrauch von 15,6 Mill. Faß i. J. 1906 auf 18,9 Mill. Faß i. J. 1907 gestiegen, i. J. 1908 wieder auf 16,9 Mill. Faß gesunken, um i. J. 1909 aber auf 19,9 Mill. Faß hinaufzugehen. Die mit Ölfeuerung zurückgelegte Strecke betrug im letzten Jahre insgesamt 72,9 Mill. engl. Meilen gegenüber 64,3 Mill. und 74 Mill. Meilen in den beiden vorhergehenden Jahren. Der durchschnittliche Ölverbrauch für 1 zurückgelegte Bahnmeile stellt sich auf 3,93 Faß für 1907, 3,81 Faß für 1908 und 3,66 Faß für 1909, ein Beweis für die Einführung rationeller und sparsamerer Feuerungsmethoden. Zum größten Teil dient zur Heizung rohes Öl, wenngleich auch bedeutende Mengen von Raffinerierückständen dafür verwendet werden. Neben den vielen sonstigen Vorteilen, welche mit der Ölfeuerung verbunden sind, gestattet sie auch Lokomotiven von einer Größe zu bauen, die bei Verwendung von Kohlenfeuerung unmöglich sein würde. Die Southern Pacific Railroad Co. hat z. B. für den Frachtverkehr über die Sierras zwischen Sacramento und Reno im Staate Nevada eine Lokomotive mit Ölfeuerung herstellen lassen, die ein Gewicht von 300 t hat. Eine derartige Maschine mit Kohle heizen zu wollen, würde die Arbeitskräfte irgendeines Heizers übersteigen.

Ein großer Teil des Heizölverbrauches entfällt auf Dampfschiffe. Bereits i. J. 1904 war die Ölfeuerung so in Aufnahme gekommen, daß San Francisco den Heimatshafen von 137 Schiffen mit einem Tonnengehalt von zusammen 106 543 t bildete, die Öl als Heizmaterial benutzten. Schon damals gab es Lagervorrichtungen für Heizöl in Los Angeles, Port Hartford, San Francisco und Portland an der Küste des Stillen Ozeans, ferner an verschiedenen Punkten auf Hawaii, sowie in einigen asiatischen Hafenorten, von denen aus die Schiffe mit neuem Material versorgt werden konnten. Seitdem ist die Verwendung von Heizöl auf Schiffen der Handelsmarine bedeutend gestiegen. Auch die Bundesmarine hat sich dafür entschieden, nachdem die von dem „Bureau of Steam Engineering“ bereits i. J. 1902 begonnenen sehr umfangreichen praktischen Versuchsarbeiten äußerst günstige Resultate geliefert haben. Zunächst wurden die beiden Schlachtschiffe North Dakota und Delaware mit hilfsweise Ölfeuerungsanlagen ausgerüstet, und da diese sich durchaus bewährt haben, so werden auch

4 zurzeit im Bau begriffene Schlachtschiffe für Ölfeuerung (neben Kohlensfeuerung) eingerichtet, während für 15 Torpedoboot-Destroyers ausschließlich Ölheizung vorgesehen ist.

Unter den zahlreichen technischen Betrieben, in welchen das Heizöl bereits seit Jahren Eingang gefunden hat, ist vor allem seine Verwendung für metallurgische Zwecke verschiedenster Art zu erwähnen. Bereits i. J. 1902 teilte der Leiter der Selby Smelting & Lead Co. in einer Sitzung der „California Miners' Association“ mit, daß Rohöl bei folgenden Öfen in Selby verwendet würde: 4 Röstöfen mit zusammen 11 Brennern, 1 Flammofen mit 3 Brennern, 1 Kupferofen mit 1 Brenner, 14 Bleiofen mit 14 Brennern, 13 Zinkretorten mit 13 Brennern, 3 Kupolöfen mit 3 Brennern, 1 Antimonofen mit 1 Brenner, 1 Ofen zum Schmelzen von Feinsilber mit 1 Brenner; im ganzen 47 Brenner. In allen diesen Öfen hatte die Verwendung von Heizöl die Kosten der Feuerung um 40—60% erniedrigt. Neben dieser Ersparnis ist die Verwendung von flüssigem Heizmaterial in metallurgischen Anlagen noch mit zahlreichen anderen Vorteilen verbunden, zu deren Charakterisierung nachstehender Auszug aus dem Vortrage des genannten Herrn dienen mag: „Lassen Sie mich Ihnen einige einfache chemische Reaktion zitieren, mit denen Sie mehr oder weniger vertraut sind, und die für alle metallurgischen Anlagen wesentliche Bedeutung haben. Bei dem Oxydieren von Sulfiderzen, gewöhnlich Rösten oder Entschwefeln genannt, ist es notwendig, daß die Luft in den Röstöfen möglichst viel freien Sauerstoff enthält, um dem in dem Rohmaterial enthaltenen Schwefel zu ermöglichen, zu oxydieren oder in Form von Schwefeldioxyd (SO_2) oder Schwefeltrioxyd (SO_3) wegzubrennen. Bei der Verwendung von Kohle als Heizmaterial ist es unmöglich, diese oxydierende Atmosphäre während der ganzen Zeit aufrecht zu erhalten, da man jedesmal, wenn der Feuerkasten mit neuem Heizmaterial beschickt wird, sehen kann, wie das Innere des Ofens sich mit schwarzen Gasen anfüllt, und während dieser Periode unvollkommener Verbrennung ist der Röst- oder Oxydationsprozeß vollständig in Ruhe. Was geschieht? Eine bestimmte Menge Heizmaterial und Zeit geht verloren, ohne daß irgendetwas erreicht wird. Nun betrachten Sie die idealen Verhältnisse, die in den Röstöfen vorhanden sind, wenn flüssiges Heizmaterial verwendet wird. Nachdem einmal die Flamme durch gehöriges Einstellen des Öl- und Dampzfzuführungsrohre geregelt ist, haben wir eine klare Flamme, ohne Spur von Ruß in der Röstkammer. Und dieser ideale Zustand hält 24 Stunden am Tage an, wodurch der Schwefel in den Erzen in den Stand gesetzt ist, sich während jeden kleinsten Bruchteiles einer Sekunde mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden. Dies bedeutet, daß wir einen Röstofen, der mit Öl arbeitet, weit stärker beschicken können, als dies bei einem Röstofen, der Kohle benutzt, möglich ist, und daß wir trotzdem ein gutes Röstprodukt mit dem gleichen Prozentsatz Schwefel darin erzeugen können. Dies bedeutet, daß wir die Kosten für Heizmaterial, Arbeit und Reparaturen für jede durchgesetzte Tonne Erz verringern können. In allen metallurgischen Öfen, in welchen das Ziel auf Oxydation hingehet, werden die gleichen Vorteile aus der Verwendung von flüssigem Heizmaterial gewonnen.“

So zitiere ich Ihnen z. B. den Kupolofen, in welchem das Blei zu Bleiglättie oxydiert wird, während das Gold und Silber als Dorésilber auf dem Herd verbleiben. Weiter lassen Sie mich den Flammofen (reverberatory furnace) erwähnen. In diesem Ofen wird das geröstete Gut Weißglut unterworfen, um ein schnelles Sintern und Einschmelzen der Charge zu erzielen. Das Ziel dieses Ofens ist, erstens einen Kupfereisenstein zu erzeugen, der als Akkumulator für die Edelmetalle dient, und zweitens eine Schlagke, die von den erdigen Erzbestandteilen gebildet wird. Da der Stein in einer Verbindung von Schwefel mit den Schwermetallen (hauptsächlich Kupfersulfid und Eisensulfid) in bestimmten Verhältnissen besteht, so ist es selbstverständlich, daß der Prozentsatz von Kupfer in dem Stein von der in der Charge verbleibenden Menge Schwefel abhängt. Angenommen nun, wir gebrauchen Kohle als Heizmaterial in dem Ofen, so werden wir jedesmal eine reduzierende Atmosphäre darin haben, wenn der Feuermann den Rost mit neuem Heizmaterial beschickt, wodurch eine unvollkommene Verbrennung für eine gewisse Zeit verursacht wird. Während dieser Zeit kann kein Schwefel durch den Sauerstoff der Luft oxydiert werden. Bei Verwendung von Öl dagegen haben wir während jeder Sekunde eine oxydierende Atmosphäre in dem Ofen, und wir finden demgemäß, daß wir einen Kupferstein besserer Qualität in einem mit Öl arbeitenden Ofen erzeugen können, als wir in einem Ofen zu erzielen vermögen, der Kohle gebraucht. Sollte andererseits die reduzierende Atmosphäre für metallurgische Arbeiten wünschenswert sein, so ist es leicht, die oxydierende Atmosphäre augenblicklich in eine reduzierende dadurch umzuwandeln, daß man entweder die Luftzufuhr absperrt oder mehr Öl in den Brenner einströmen läßt. Da die Dimensionen der metallurgischen Öfen sehr verschieden sind, so läßt sich leicht verstehen, daß wir Flammen von sehr verschiedener Größe für unsere metallurgischen Anlagen benötigen. So stellen sich beispielsweise in Salby die Grenzen für die Länge der Flammen auf 20 cm und 1,8 m. In den Zinkretorten, die unsere kleinsten Öfen darstellen, benutzen wir eine Flamme von 20 cm; in dem großen Flammofen dagegen, der eine Herdfläche von $10,5 \times 4,8$ m hat, brauchen wir eine Flamme von 1,8 m und darüber.“

Seit diesem vor über 8 Jahren gehaltenen Vortrag ist die Rohölfeuerung auf zahlreichen anderen Hütten im Westen der Vereinigten Staaten, wie auch in Mexiko (Cananea) eingeführt worden. Unter anderem wird sie neuerdings auch in dem Zinkhüttenbezirk des Staates Kansas verwendet, da die dortigen Naturgasquellen, die bisher das Heizmaterial dafür geliefert haben, sich mehr und mehr ihrer vollen Erschöpfung nähern.

Außerdem hat die Verwendung der Rohölfeuerung noch in zahlreichen anderen technischen Betrieben, Glashütten, keramischen Etablissements usw. großen Eingang gefunden, und die Zahl ihrer Verwertungsweisen nimmt beständig zu. So rüstet z. B. eine Großbäckerei in Minneapolis gegenwärtig ihre Backöfen mit Ölfernern aus. Eine ausführlichere Besprechung liegt indessen nicht in dem Zweck dieser Arbeit, die vorstehenden Angaben werden genügen, um die Bedeutung der Rohölfeue-

rung in den Vereinigten Staaten¹⁾ zu veranschaulichen.

Andererseits geht daraus aber auch hervor, daß nur für diese „die Ölfelder in Californien die erste Rolle spielen“, nicht aber für die Leuchtölindustrie. Nach dem obenerwähnten Washingtoner Bericht wurden i. J. 1909 in den Raffinerien der Union insgesamt 139,9 Mill. Faß Öl verarbeitet, und von dieser Menge lieferte Californien nur rund 14 Mill. Faß, d. h. also etwa den 10. Teil. Für die Leuchtölindustrie haben dagegen die Ölfelder von Illinois und Oklahoma in den letzten Jahren infolge ihrer enormen Produktionszunahme große Bedeutung gewonnen, während die Förderung in den „appalachischen“ Bezirken sich nur ungefähr gleich geblieben ist und in dem „Leina“-Feld sehr erheblich abgenommen hat. Auch in Pennsylvania, das zu dem „appalachischen“ Feld gehört, weist die Förderung allerdings eine beständige Abnahme auf: i. J. 1900 betrug sie 13,3 Mill., 1905 10,4 Mill. und 1909 9,3 Mill. Faß, man kann aber doch nicht bereits sagen, daß die dortigen Öllager „heute ganz erschöpft scheinen“, dazu ist die letztjährige Produktion noch zu umfangreich. Die Bohrtätigkeit in den „appalachischen“ Ölbezirken ist auch gegenwärtig noch recht rege. Im Jahre 1909 wurden dort insgesamt 8531 Bohrungen fertiggestellt, von denen auf die Bezirke in Pennsylvania und Neu-York allein 4223 entfielen; 663 blieben von letzteren unergiebig, während die anderen 3560 Sonden eine anfängliche Tagesförderung von zusammen 11 333 Faß oder durchschnittlich 3,2 Faß Öl besaßen. Der für das „Pennsylvania“-Rohöl an der Sonde bezahlte Preis betrug durchschnittlich 1,65 Doll. für 1 Faß während jenes Jahres.

[A. 92.]

Schwefelsäure-Intensivsysteme.

Von Dr. THEODOR MEYER, Offenbach.

(Eingeg. 8.6. 1911.)

In dieser Z. haben kürzlich A. Nemes (24, 387) und in Erwiderung darauf H. Petersen (24, 877) sich über den Intensivbetrieb von Bleikammernsystemen ausgelassen. Es ist nun wirklich nicht sonderbar, wenn derartige Veröffentlichungen nicht zu übereinstimmenden und allgemeingültigen Resultaten führen, denn selbst wenn zwei Systeme nach genau dem gleichen Typ angelegt sind, so kommen noch eine große Zahl anderer Faktoren ins Spiel, die kaum jemals alle gleich sind, wie besonders: Rohmaterial, Außentemperatur, Luftdruck, all die verschiedenen Abweichungen in der Arbeitsweise, Sorgfalt der Arbeiter, unvorhergesehene Störungen usw.; alle diese vermögen das Resultat nach verschiedener Richtung zu beeinflussen. Ich beabsichtige daher keineswegs, eine unfruchtbare Diskussion zu verlängern, ich möchte nur da-

¹⁾ Vgl. Pietrusky: Die Verwertung von Heizöl in Amerika. Petroleum 3, 481–503 (1908).

gegen Protest erheben, daß zwei Dinge unterschiedenen Nebenumständen mit einander in Vergleich gestellt werden, wie dies von Petersen mit Tangentialkammer und Faldings neuer Bleikammer geschehen ist.

Die Größe der Faldingschen Kammer beträgt 4750 cbm Inhalt, die der drei Tangentialkammern, welche Petersen damit konkurrieren läßt, dagegen je 1580 cbm. Daß bei solch willkürlich angenommenen Größenverhältnissen Falding weniger Grundfläche und weniger Blei benötigt, hätte wahrlich nicht erst noch rühmend hervorgehoben zu werden brauchen. — Aber da drängt sich nun die Frage auf: Worin liegt denn eigentlich das Besondersartige der Faldingschen Kammer? — Soviel mir bekannt ist, einzig und allein in den Riesendimensionen, speziell der Höhe. Daß diese bei Schwefelsäurekammern ein günstig wirkender Unstand ist, weiß man längst, in Europa aber pflegt man aus praktischen Gründen keine „wolkenkratzenden“ Bleikammern zu bauen. Gesetzt den Fall, es würde eine Tangentialkammer von 24 m Höhe und 4750 cbm Inhalt gebaut werden — eine besondere Schwierigkeit steht dem nicht entgegen —, ist Herr Petersen dann wirklich der Meinung, daß dieselbe minder vorteilhaft funktionieren werde, als die gleich große und gleich hohe Oblongkammer Faldings? — Nach den allgemein günstigen Betriebsergebnissen von Tangentialsystemen kann das nicht erwartet werden. Es gibt unter ihnen auch solche, die bei weniger als 10 m Höhe 10,8 kg Säure 50° Bé. pro Kubikmeter mit kaum 0,8% 36grädiger Salpetersäure produzieren, wie urkundlich bewiesen werden kann. Aber auf vereinzelte Resultate darf nicht zuviel Gewicht gelegt werden. Und so wird man auch in betreff der Faldingschen Kammern gut tun, einmal ein Jahrzehnt zu warten, bis eine größere Zahl sich vielleicht in Betrieb befinden wird. Erst dann wird man sagen können, ob „der Angriff der Gase und Säuren auf das Blei der Wände bei Falding bedeutend geringer ist“, als z. B. bei Tangentialkammern, an denen sich nach mehr als elfjähriger Betriebszeit kaum etwas zu reparieren fand. —

Daß beim Intensivbetrieb Salpeterverbrauch und Reparaturen nicht in direktem, sondern in stark zunehmendem Verhältnis mit der Produktion wachsen, kann nicht bezweifelt werden, und es ist Sache des Fabrikanten, für sein System das Leistungsoptimum zu ermitteln, d. h. diejenige Produktionsziffer, bei welcher die produzierte Säure sich am vorteilhaftesten kalkuliert. Aber zweifellos ist auch, daß es Einrichtungen gibt, mittels deren dieses Leistungsoptimum heraufgesetzt werden kann, und wenn Nemes hierzu das Tangentialprinzip rechnet, dürfte ihm so leicht niemand Unrecht geben. Gern nähme ich an, daß auch Petersen's Kammerregulator dazu gehört, wie noch manche andere schöne Einrichtung; in Faldings Riesenkammer aber vermag ich nichts Besonderes zu erblicken, als eben nur ihre Riesenhaftigkeit. —

[A. 107.]