

In ähnlicher Weise lassen sich einige andere Kohlenuntersuchungen vereinfachen, worüber später berichtet wird.

Zusammenfassung.

1. Methan kann über aktiviertem Palladium bei niedriger Temperatur, deren untere Grenze bei etwa 400° zu liegen scheint, mit O₂ verbrannt werden.
2. Die Aktivierung tritt ein durch katalytische Verbrennung von H₂ bis zum anhaltenden Rotglühen des Drahtes.
3. Die fraktionierte H₂-Verbrennung über aktiviertem Palladium ist nicht möglich.

4. Durch Einbau eines Palladiumröhrchens neben dem Kupferoxydröhrchen werden keine hohen Temperaturen mit ihren unangenehmen Folgen mehr benötigt. Dagegen ist eine zuverlässige Bestimmung des Äthans aus dem O₂-Verbrauch möglich.
 5. Die Herstellung von reinem O₂ in einer kleinen Handpipette mittels Chemikalien schien uns einfacher als die Entnahme aus einer Bombe.
 6. Durch Verschwenen einer Kohlenprobe im Verbrennungsrohr und Einbau dieses Verbrennungsrohres in eine Capillarbrücke über den beiden Anschlußenden des Orsatapparates läßt sich eine genaue Schwelanalyse vornehmen.
- [A. 65.]

ZUSCHRIFTEN

Zur Frage der Entstehung und Beständigkeit von wasserarmen Calciumsulfaten bei der Phosphorsäureherstellung.

Auf Seite 101—104 des vorliegenden Jahrganges dieser Zeitschrift findet sich eine Arbeit der Herren *J. D'Ans* und *P. Höfer* über das System CaSO₄—H₃PO₄—H₂O. In diesem Aufsatz sind gewisse Arbeiten von mir und von *A/B Kemiska Patentet*, Landskrona, erwähnt worden, und zwar in solcher Weise, daß der Leser eine unrichtige Auffassung von ihnen bekommen könnte. Die Autoren schreiben: „Daher sind alle diesbezüglichen Angaben und Ableitungen in den Patenten von *Nordengren* und in der Arbeit von *Lehrecke* (betrifft die gegen Wasseraufnahme haltbaren Formen der wasserarmen Calciumsulfate, die bei der technischen Herstellung von Phosphorsäure entstehen) nicht richtig.“

Weiterhin sagen sie, daß es „zweifelhaft ist, daß unter den Arbeitsbedingungen des *Nordengren*-Verfahrens ein Halbhydrat entstehen soll“.

Diese Schlußfolgerung der Herren *D'Ans* und *Höfer* muß ich als unberechtigt zurückweisen. Bei der technischen Herstellung von Phosphorsäure liegt nämlich nicht das System CaSO₄—H₃PO₄—H₂O vor, welches die Herren *D'Ans* und *Höfer* betrachten, sondern das System Ca₃P₂O₈—CaSO₄—H₃PO₄—H₂SO₄, und auch nach beendetem Aufschluß hat man, aus betrieblichen Gründen, stets noch Schwefelsäure im System — außer den Verunreinigungen durch Fluorverbindungen —, also ganz andere Bedingungen.

Bei der technischen Herstellung von Phosphorsäure werden zunächst Phosphat und umlaufende Phosphorsäure gemischt, worauf der Zusatz von Schwefelsäure erfolgt. Das Calciumsulfat entsteht also während des ganzen Aufschlußprozesses durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohphosphat bzw. Monocalciumphosphat und stets in Anwesenheit derselben. Demgegenüber sind die Versuche der Herren *D'Ans* und *Höfer* so angestellt worden, daß sie Calciumsulfat in Phosphorsäure lösten und feststellten, welche Bodenkörper sich bei bestimmten Temperaturen ausgeschieden haben. Es ist selbstverständlich, daß die hierbei erhaltenen Ergebnisse nicht mit dem technischen Aufschlußverfahren verglichen werden können, und hierauf weisen auch die Herren *D'Ans* und *Höfer* selbst auf Seite 104, rechte Spalte, 3. Absatz des Artikels hin, wo sie zugeben, daß sie die für die Technik ausschlaggebende Frage noch gar nicht geklärt haben, wie nämlich die Beständigkeitsbedingungen der Calciumsulfate in Schwefelsäure sind. Auf der Tatsache, daß sie diese Frage noch gar nicht untersucht haben, beruht natürlich der Unterschied ihrer rein theoretischen Ergebnisse gegenüber denen der Praxis.

Schließlich müssen noch folgende Schlußfolgerungen, zu denen die Herren *D'Ans* und *Höfer* im Laufe ihrer Untersuchungen kommen, überraschen: Bei der Erwähnung des neueren Aufschlußverfahrens der *Dorr Co.* (S. 104, Absatz 7) lassen sie die Frage offen, ob während des Aufschlusses Halbhydrat entstehen könnte oder nicht, weil sie dieses noch nicht untersucht hätten. Im nächsten Absatz sagen die Verfasser dann, daß sie die Frage noch nicht beantworten könnten, ob beim Phosphorsäureaufschluß Halbhydrat entstehen könne,

und wann. Später aber sagen sie plötzlich, daß es überhaupt zweifelhaft sei, ob beim Verfahren von *Nordengren* Semihydrat entstehe.

Ein Zweifel daran wäre nur dann berechtigt gewesen, wenn die Verfasser sich durch Versuche, die der Praxis entsprechen, davon überzeugt hätten. Das ist aber nicht der Fall gewesen.

Landskrona, den 13. Mai 1937. *Sven Nordengren*.

Erwiderung.

Der Satz aus unserer Arbeit über die Bodenkörpergleichgewichte im System CaSO₄—H₃PO₄—H₂O, gegen den sich Herr *Sven Nordengren* wendet, besteht so lange zu recht, als nicht nachgewiesen wird, daß unsere Versuche falsch und auch falsch die aus diesen gemäß der Phasengleichgewichte gezogenen Schlußfolgerungen sind. Auf diese bezieht sich auch unser Hinweis „diesbezüglich“ in obigem Satze. *Sven Nordengren* weist uns aber weder nach der einen noch nach der anderen Richtung einen Irrtum nach.

Zu seinen Ausführungen über die technische Herstellung der Phosphorsäure müssen wir bemerken, daß der Dampfdruck und die Temperatur der Lösungen maßgeblich für das Auftreten und die Beständigkeit der verschiedenen Formen des Calciumsulfats sind, dagegen ist es von geringerer Bedeutung, ob eine phosphorsaure Monocalciumphosphatlösung vorliegt oder Phosphorsäure, die nur am Ende des Prozesses noch, aber möglichst wenig, freie Schwefelsäure enthält, oder von der Art und Weise, wie das CaSO₄ entsteht. Gerade beim *Sven Nordengren*-Verfahren wird bei hoher Temperatur längere Zeit digeriert, und es werden sich die Gleichgewichtsverhältnisse des von uns untersuchten Systems CaSO₄—H₃PO₄—H₂O zwangsläufig einstellen.

Die übrigen Beweisführungen kranken an dem Umstand, daß nicht die Unterschiede der angewandten Temperaturen beim *Nordengren*- bzw. beim *Dorr*-Verfahren usw. hervorgehoben werden, die, wie gezeigt wurde, von entscheidender Bedeutung sind. Daher gehen die diesbezüglichen Bemerkungen von unzutreffenden Voraussetzungen aus.

Wir haben es für unsere Pflicht gehalten, auf Lücken unserer Kenntnisse und Untersuchungen hinzuweisen, so auf die Frage, ob beim *Dorr*-Verfahren das bekannte Halbhydrat auftritt, denn wir sind bemüht, aufzuklären und möchten nicht Verwirrung anrichten.

Die Ausführungen *Sven Nordengrens* gegen uns entbehren, wie wir gezeigt haben, jeglicher Begründung durch unumstößliche Tatsachen und werden in den entscheidenden Punkten von uns angefochten.

D'Ans, Höfer.

Erwiderung.

Die Richtigkeit der Untersuchungen von *D'Ans* und *Höfer* über das System CaSO₄—H₃PO₄—H₂O habe ich gar nicht bestritten, wohl aber die Schlußfolgerungen, die sie hieraus hinsichtlich der technischen Verfahren ziehen, da hier andere Verhältnisse vorliegen. Hieran ändern auch die obigen Ausführungen von *D'Ans* und *Höfer* nichts, zumal sie selber auf Seite 104, rechte Spalte, Absatz 3, folgendes aussagen:

„Unsere experimentellen Untersuchungen erschöpfen noch nicht alle interessanten Fragen des Aufschlusses von Calcium-

phosphaten mit Schwefelsäure zur Darstellung von Phosphorsäure. Zunächst wären, wie es für die Phosphorsäure geschehen ist, die Beständigkeitsbedingungen der Calciumsulfate in Schwefelsäure zu bestimmen.“

Die Herren D'Ans und Höfer haben damit bereits selber eine genügende Erwiderung auf ihre obigen Ausführungen gegeben.
Sven Nordengren.

Schlußwort.

Unser Hinweis, daß das System CaSO_4 — H_2SO_4 noch nicht in dem Umfange untersucht ist, wie dies von uns für das System CaSO_4 — H_3PO_4 — H_2O geschah, und unser Ausdruck

des Wunsches, daß dieses noch erfolgen möge, wird als wissenschaftliche Erwiderung gegen uns selbst ausgelegt, obwohl von Sven Nordengren nicht bestritten werden kann, daß die Gleichgewichtsverhältnisse der Calciumsulfatformen in beiden Systemen grundsätzlich die gleichen sind, was am besten hervorgeht, wenn man bei gleichen Temperaturen nicht Säurekonzentration schlechtweg, sondern Säurekonzentration mit gleichem Wasserdampfdruck zueinander in Beziehung setzt. Diese Analogie von H_2SO_4 - und H_3PO_4 -Wirkung wird z. B. in dem Schweizer Patent Nr. 164831 der A. B. Kemiska Patenter, letzter Absatz, rechte Spalte, Seite 3, und Patentanspruch 12 hervorgehoben.

D'Ans. Höfer.

FACHSITZUNGEN ZUM REICHSTREFFEN FRANKFURT (MAIN)

Verein Deutscher Zuckertechniker.

Hauptversammlung vom 4. bis 7. Juli 1937 in Wiesbaden.

Direktor Dr. Classen, Gronau: „Zuckerverluste in den Schwemm- und Waschwässern.“ [Zusammenfassender Bericht über zwei Preisarbeiten der Betriebsassistenten Bielitzer und Radbruch¹⁾.]

Bereits 1891 sind von Claassen, Dormagen, später von Loisinger und Pellet eingehende Untersuchungen angestellt worden. Es ergab sich, daß die Verluste an dieser Stelle im Mittel 0,02—0,03% auf Rübe betragen, im Höchstfalle 0,05 bis 0,10%. Seitdem hat die Beförderungsart der Rüben erhebliche Änderungen erfahren, an Stelle der Abladung von Hand ist in erheblichem Ausmaß diejenige durch Greifer oder die Abspülung mittels Wasserstrahl getreten, dadurch konnte in der Höhe der Zuckerverluste eine Änderung eingetreten sein.

Die Untersuchungen von Bielitzer und Radbruch erstrecken sich auf sechs Zuckerfabriken. Es wurde die Menge der Schwemm- und Waschwässer an Hand der Leistungsschilder und der gemessenen Stromaufnahme der vorhandenen Pumpenaggregate ermittelt. Den Zuckergehalt dieser Wässer stellte Bielitzer nach der bereits von Claassen angewandten Methode fest durch Polarisation nach vorhergehendem Eindampfen, während Radbruch — der die Wässer von 5 Fabriken zu untersuchen hatte — um auf das lange dauernde Eindampfen verzichten zu können, den in den Wässern enthaltenen Zucker invertierte, sodann Müllersche Lösung zufügte²⁾ und das ausgeschiedene Kupferoxydul titrimetrisch bestimmte. Der Einfluß der im Schwemmwasser vorhandenen sonstigen reduzierenden Stoffe wurde dadurch ausgeschieden, daß die Wässer auch vor Eintritt in die Schwemmen nach demselben Verfahren untersucht wurden. Als Mittel fand Bielitzer einen Verlust von 0,043% in den Schwemm- und Waschwässern, Radbruch einen solchen von 0,04—0,05% in den Schwemmwässern und 0,03—0,04% in den Waschwässern, d. h. etwa das Doppelte dessen, was vor 45 Jahren gefunden worden ist. Die Erklärung hierfür dürfte vor allem in der stärkeren Beschädigung der Rüben durch die heutige Abladetechnik liegen. So wurde festgestellt, daß durch die Eisenbahn angelieferte Rüben, die also mehrfach umgeladen waren, größere Zuckerverluste erlitten. Die höchsten Verluste, bis zu 0,15%, traten bei Rüben auf, die mittels Greifer aus Kähnen entladen und dann aus Seilbahnwagen ausgeschüttet worden waren. Dies ist durchaus erklärlich, da der Zucker fast nur aus den verletzten Stellen rasch in das Wasser übertritt und die Gesamtfläche an Verletzungen bei der zuletzt beschriebenen Verladetechnik am größten ist. Andererseits ergaben sich die niedrigsten Verluste bei den Rüben, die mittels Elfa-Anlage — d. h. durch Abspritzen mit einem Wasserstrahl — in die Schwemmen eingelagert worden waren. Die Art des Einbringens aus der Schwemme in den Schwemmkanal hat keinen Einfluß auf die Höhe der Zuckerverluste, es ist also gleich, ob die Rüben nach alter Art eingehackt, oder durch Elfa-Anlagen eingespritzt werden.

Eine weitere Ursache für die heutige Höhe der Zuckerverluste dürfte darin zu suchen sein, daß der Zuckergehalt der Rüben erheblich höher ist als vor 45 Jahren. Bei Verwendung

¹⁾ Zbl. Zuckerind. 45, Nr. 25a, S. III (Sonderbeilage) und Nr. 25b, S. 539 [1937].

²⁾ Z. Ver. dtsch. Zuckerind. 86, 130, 332 [1936].

von etwa 45° warmem Schwemm- und Waschwasser traten 0,03% höhere Verluste auf als bei Verwendung von Wasser von 15—25°. Dieser Einfluß wird um so stärker, je länger die Rüben in dem warmen Wasser verbleiben. Die Zuckerverluste in den Rübenwässchen zeigten geringere Schwankungen, sie sind von der Verlade- und Abladetechnik unabhängig und röhren von den Verletzungen her, die die Rüben in den Wässchen selbst erleiden. Die Einzeluntersuchungen, deren Durchschnitte vorstehend genannt worden sind, zeigen außerordentliche Abweichungen voneinander, dies ist jedoch durchaus erklärlich, so daß die errechneten Durchschnittszahlen als praktisch richtig anzusehen sind. Sie haben im übrigen auch gezeigt, daß die Zuckerverluste in den einzelnen Fabriken, insbes. in den Schwemmwässern, sehr stark voneinander abweichen.

Aussprache: Dr. Troje, Brieg: In Brieg ist die Waschwassermenge erheblich kleiner, als in den Arbeiten angegeben. Dies erklärt sich durch die volle Ausnutzung der Rübenwässche in Brieg. Sowohl im Interesse einer gründlichen Reinigung der Rüben als auch zur Vermeidung von Zuckerverlusten, ist es stets wesentlich, die Rübenwässche nicht größer zu bauen, als eben erforderlich. Auch die Schwemmwassermengen sind bei voller Ausnutzung der Schwemmen niedriger.

Obering, M. Stunz, Magdeburg: „Sind mechanische Luftpumpen in der Zuckerindustrie noch erforderlich?“

Vortr. schlägt vor, die mechanischen Luftpumpen durch Dampfstrahlsauger zu ersetzen, die in folgender Weise arbeiten sollen: Der von der Verkochstation abgesaugte Brüden wird wie bisher in den vorhandenen Einspritzkondensatoren niedergeschlagen, die übrigbleibenden Gase werden von drei hintereinander geschalteten Dampfstrahlsaugern verdichtet. Dabei wird hinter jedem Strahlsauger eine Zwischenkühlung mittels Röhrenwärmeaustauscher vorgenommen, der von Rohsaft oder kaltem Scheidesaft durchströmt wird. Die Wärmeaustauscher sind auch saftseitig hintereinandergeschaltet, Saft und Abdampf passieren sie in gleicher Reihenfolge. Für 1 kg vom Kondensator abszusaugendes Gasgemisch sollen 5 kg Dampf von 15 atü erforderlich sein, mithin je 100 kg Rübenverarbeitung in Weißzuckerfabriken 4,125 kg Kesseldampf, in Rohzuckerfabriken 2,475 kg. Den schlechten Wirkungsgrad der Dampfstrahlsauger hält Vortr. für unbedenklich, da deren Abdampf restlos verbraucht werden kann. Für die Einführung der Strahlsauger spräche neben ihrer Einfachheit und dem Wegfall von Reparaturen auch die Möglichkeit, die Temperatur im Kondensator auf 30° herunterzudrücken, so daß bei niedrigerer Temperatur gekocht werden kann als bisher. Man wäre dann in der Lage, in den Kochapparaten infolge der größeren Temperaturdifferenz mit kleineren Heizflächen auszukommen.

Aussprache: Dr. Claassen, Köln: Die abzusaugenden Gasmengen sind erheblich größer, offenbar hat Vortr. nur die aus dem Wasser stammende Luft berücksichtigt, nicht aber die Mengen, die infolge Undichtheit der Apparate und Armaturen abzusaugen sind. Dadurch ist der Dampfbedarf der Strahlsauger viel größer, als von Vortr. errechnet. Die Schwankungen der abzusaugenden Gasmenge machen eine Regelung der Strahlsaugerleistung erforderlich. Da jede Drosselung jedoch den Wirkungsgrad außerordentlich verschlechtert, ist eine Unterteilung jeder Stufe in zahlreiche kleinere Strahlsauger erforderlich. Die Hauptschwierigkeiten liegen jedoch in der Verwertung des Abdampfes. Die erste Zwischenkühlstufe dürfte wegen zu geringer Temperaturdifferenz zwischen dem Kühlmittel (Rohsaft) und dem Abdampf des ersten Strahlsaugers praktisch