

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1900. Heft 30.

Vorträge, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker  
in Hannover am 7. und 8. Juni 1900.

Die Entwicklung  
der Schwefelsäurefabrikation im Laufe des  
scheidenden Jahrhunderts.

Von Clemens Winkler.

„Wenn heut' ein Geist herniedersteige“ — er sei, wie im Liede, ein Sänger und ein Held oder auch nur ein schlichter Mensch aus der guten alten Biedermeierzeit — in starres Staunen würde er versinken ob der Wandlung, die im Verlaufe eines einzigen Jahrhunderts die Welt erfahren hat, seine armen Nerven würden die Wucht der Eindrücke nicht ertragen, sein Hirn sie nicht fassen können, er müsste flüchten oder würde an innerer Wirrniss zu Grunde gehen. Selbst ein ungewöhnlich grosser Geist besäße nicht Anpassungsvermögen genug, um die Riesenfortschritte eines so gottbegnadeten Jahrhunderts, wie das neunzehnte es zweifellos gewesen ist, mit einem Male zu begreifen und sich den Maassstab zu eignen zu machen, mit dem man jetzt, im Gegensatz zu früher, der Menschheit Wissen und Können zu messen hat.

Am augenfälligsten äussert sich der Fortschritt unserer Zeit in der Beherrschung der Kraft durch menschliche Intelligenz. Der Mensch ist zum Riesen geworden, das Welttheater zeigt gänzlich neue Gestaltung. Die Vorgänge auf ihm gemahnen an eine Freischützaufführung, bei welcher die wilde Jagd über die Bühne zieht. Schnaubende Dampfungeheuer bilden die Staffage, durch die Drähte und Kabel des Schnürbodens flutet geheimnissvoll der elektrische Strom, auslösbar durch leisen Fingerdruck und dann weltumkreisend, Blitze sprühend, mechanische Kraft oder schrankenlose Hitze, blendendes Licht oder chemisches Leben spendend. Aus der Versenkung aber steigt schweigend der schwarze Samiel der Kohle und er wirft sich den Glutmantel um, auf dass die Geister jener vielgestaltigen Energie erwachen und unermüdlich in den Reigen springen, während das fortschrittbegierige Menschenkind, unbirrt um all' den Hexensabbath, die

Eule der Wissenschaft zu Häupten, seine Freikugeln giesst, Freikugeln der Hypothese, die da treffen, aber auch äffen können.

Minder ins Gesichtsfeld tretend und doch nicht weniger tiefgreifend und bedeutsam sind die Wandlungen, welche menschlicher Erfindungsgeist auf dem Gebiet der chemischen Industrie hervorgezaubert hat. Sie sind gewissermaassen hervorgegangen aus dem Spiel hinter den Coulissen mit seiner gewaltigen Rollenverarbeitung, aber auch seinen Pikanterien und seinen Intriguen, von denen die Letzteren das Einschreiten des Regisseurs, Kaiserliches Patentamt genannt, oft genug nöthig machen. In ihrer Zusammenfassung bilden sie ein stolzes Buch der menschlichen Culturgeschichte und das Kapitel desselben, welches ich heute aufzuschlagen habe, um es vor dieser festlichen Versammlung zur Besprechung zu bringen, handelt von der Fabrikation der Schwefelsäure und deren Entwicklung während eines hundertjährigen Zeitraums.

Das Adjectiv „sauer“ erfreut sich im Allgemeinen keines einladenden Klanges. Der Nichtchemiker wendet es häufig an, um den Gegensatz zum Begriff des ihm mehr zusagenden Süßen zum Ausdruck zu bringen und in der That besteht zwischen süß und sauer insofern eine Beziehung, als man seit Noah's Zeit weiss, dass süsser Wein in sauren umschlagen kann. Damals und danach folgende Jahrtausende hindurch beschwerte die Chemie der Säuren noch nicht die Köpfe; man kannte eben nur eine einzige Säure und diese war der Essig. Aber das Vermögen desselben, Steine, das heisst Kalkstein, unter der Erscheinung des Aufbrausens zu lösen, hat von jeher Verwunderung erregt und es findet in der alten Geschichte wiederholt Erwähnung. Gewann doch Kleopatra die eingegangene Wette, derzu folge sie bei einer einzigen Mahlzeit eine Million Sesterzen verzehren wollte, indem sie einen kostbaren Perlenschmuck in Essig löste und die Lösung trank, ja von Hannibal wird ungeheuerlicher Weise berichtet, dass er bei seinem

Zuge über die Alpen die Kalksteinfelsen mittels Essig aus dem Wege geräumt habe!

Etwa tausend Jahre nach dem berühmten karthagischen Heerführer tauchen die ersten Nachrichten über die Existenz anderer Säuren, darunter auch diejenige der Schwefelsäure, auf, und zwar führt die Verfolgung ihrer Spur nach dem Orient, in das märchenumwobene Bagdad, welches demnächst dem modernen Verkehr erschlossen werden soll. Im 8. Jahrhundert n. Chr. Geb. wird durch Geber des „sauren Spiritus“, welchen die Araber und Perser aus dem Alaun auszutreiben verstanden, im 13. Jahrhundert durch Albertus Magnus des „römischen Vitriolgeistes“ Erwähnung gethan, aber erst im 15. Jahrhundert giebt Basilius Valentinus eine Beschreibung der Darstellung des „Oleum vitrioli“, jener aus Sulfaten gewonnenen ersten Schwefelsäure des Handels, wie sie seit 1778 auf den Johann David Starck'schen Werken in Böhmen durch Erhitzung von Vitriolstein in umfänglichem Maasse erzeugt wird, während ihre Fabrikation im Harz und im Erzgebirge zwar schon von 1640, in England von 1720 ab, aber doch nur vorübergehend Fuss fasste. 1792 kostete in Böhmen 1 Ctr. rauchendes Vitriolöl 50 fl., 1873 10 fl.; die Production belief sich 1832 auf 17 000 Ctr., 1846 auf 50 000 Ctr., 1873 auf 60 000 Ctr., das sind 3360 t, und hat vielleicht auch noch eine weitere Steigerung erfahren, doch ist die Methode des Vitriolbrennens jetzt im Verschwinden begriffen, weil man die rauchende Säure, welche sie liefert, nach dem inmittelst entstandenen Contactverfahren ungleich billiger darzustellen vermag.

Wirklich entwicklungsfähig wurde die Schwefelsäurefabrikation erst von dem Zeitpunkte ab, wo man bei ihrem Betriebe sich des Schwefels als Rohmaterial bediente, doch hat diese Entwicklung sehr lange auf sich warten lassen. Denn die Thatsache, dass Schwefel bei der blossen Verbrennung einen, allerdings geringen, Betrag an Schwefelsäure liefert und diejenige, dass sich derselbe durch Zugabe von etwas Salpeter ganz erheblich steigern lässt, wird zwar durch Basilius Valentinus schon im 15. Jahrhundert erwähnt, aber erst 1666 von N. Lefèvre und N. Lémery in Paris, später in London, zur Verwerthung empfohlen. In England fand sie fruchtbaren Boden und 1697 die erste praktische Anwendung, doch dauerte es bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts bis die auf ihr fußende Darstellungsweise soweit brauchbare Gestaltung erhielt, dass man von einer Fabrikation der Schwefelsäure, wenn auch nur von einer Fabrikation

in kleinem Maassstabe und mit periodischem Betriebe, sprechen konnte, welche anfänglich in grossen Glasballons, dann in Glaskästen, später in den „Chambers of lead“, „Chambres de plomb“, unseren noch heute im Gebrauch stehenden „Bleikammern“ erfolgte. Es fanden diese zum ersten Mal Anwendung 1746 in Birmingham, 1774 in Rouen.

Allerdings befand sich der damalige Bleikammerbetrieb noch auf der Stufe grosser Unvollkommenheit, wie man denn auch weder von dem Wesen der Schwefelsäure noch von dem chemischen Vorgange bei ihrer Bildung eine Vorstellung hatte. Denn noch war der Sauerstoff unbekannt, noch herrschte die Phlogistontheorie und so hielt man denn die Schwefelsäure für einen Bestandtheil des Schwefels, diesen selbst aber für eine Verbindung derselben mit eben jenem „brennlichen Wesen“, für welches sein Vorkämpfer Stahl die Bezeichnung „Phlogiston“ eingeführt hatte. Erst 1772 stellte Lavoisier mit Hülfe der Waage fest, dass bei der Verbrennung des Schwefels eine Gewichtszunahme stattfinde, und nachdem 1774 die denkwürdige Entdeckung des Sauerstoffs durch Priestley erfolgt war, erkannte der französische Forscher in der Schwefelsäure eine Sauerstoffverbindung des Schwefels, ohne dass es ihm jedoch gelungen wäre, ihre Zusammensetzung sicher festzustellen. Diese Unklarheit über die Constitution der Schwefelsäure erhielt sich bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts, und von da ab datirt denn auch erst der eigentliche Aufschwung der Schwefelsäurefabrikation, der in unseren Tagen zu einem fast weltbewegenden geworden ist. Allerdings liegen einige sehr wichtige Neuerungen, wenigstens in Gestalt von Vorschlägen, weiter zurück, so z. B. die 1774 von de la Follie angerathene Zuführung von Wasser in Dampfform und die 1793 von Clément und Desormes eingeführte Speisung der Kammer mit einem Luftstrom, doch griff in Wirklichkeit ein continuirlicher Kammerbetrieb erst 1807 Platz und auch die Anwendung von Wasserdampf scheint sich erst später, so in Glasgow 1813 oder 1814, Bahn gebrochen zu haben.

Die Fortschritte, welche zu jener Zeit, wo die Darstellung von Schwefelsäure aus schwefriger Säure noch in ihren ersten Anfängen stand, in rascher Aufeinanderfolge gemacht wurden, finden ihren Ausdruck am besten im Rückgang der Preise. Während anfänglich, wo man ohne Salpeter, nur mit brennendem Schwefel und Wasser, arbeitete, 1 kg Schwefelsäure noch 90 M. kostete, sank der Preis mit der Anwendung von Salpeter 1740 auf 4,50 M., 1797 betrug er nur noch

64 Pf., 1799 43 Pf. und heute lassen sich die Selbstkosten der Schwefelsäure zu 3 Pf. oder wenig mehr annehmen.

Die Wandlungen, welche der Process der Schwefelsäuredarstellung im Verlaufe des Jahrhunderts durchgemacht, die Verbesserungen, die er mit dem Fortschreiten von Wissenschaft und Technik erfahren, die Förderung, die ihm durch hochverdiente Fachgelehrte zu Theil geworden ist, das Alles lässt sich im engbegrenzten Rahmen eines Vortrages nicht wiedergeben. Es umfasst ein Material, welches selbst bei knapper Behandlung Bände füllen würde, wie wir denn auch gerade in Deutschland mit Stolz auf eine es behandelnde Litteratur blicken können, unter deren Urhebern Namen wie Georg Lunge, Friedrich Bode, Robert Hasenclever und viele andere glänzen.

Nur eine flüchtige Skizze kann hier geboten werden. Denken wir uns zurück in den Anfang des Jahrhunderts, etwa in das erste Fünftel desselben. Wie sah damals eine Schwefelsäurefabrik aus? Wir erkennen das am besten aus einer Beschreibung von W. A. Lampadius<sup>1)</sup> aus dem Jahre 1815, die sich auf Fabriken in England und in Schwemsal bei Leipzig bezieht, und die wie folgt lautet:

„In einem aus festem Gestein gebauten und mit Gyps bedeckten Gebäude befindet sich ein grosses mit Blei von innen überall ausgeschlagenes Zimmer, welches ohngefähr 12 Ellen (8 m) in's Gevierte hat. Der Boden desselben wird mit guten Quadersteinen gepflastert und ist einen Fuss (0,3 m) tiefer als die gewöhnlichen Fussböden angelegt. Die ganzen Wände und die Decke sind sorgfältig mit Bleiplatten belegt, welche gut befestigt und förmlich verlöthet sind; ebenso wird der Boden beschlagen, den man aber womöglich nur aus einer oder zwei Platten constituit. Dieses Beplatten erfordert stets ein grosses Anlagecapital.“

„Es befindet sich neben diesem Zimmer ein Feuerraum, wo ein kupferner Kessel, mit Wasser gefüllt, angebracht ist, um Wasserdämpfe zu erzeugen und diese in das Zimmer hineinbringen zu können.“

„Zum Eintragen des Schwefels sind in jenem Zimmer zwei Thüren, die auch genau müssen verschlossen werden können, damit die Dämpfe, die sich bei Verbrennung des Schwefels erzeugen, nicht verloren gehen.“

„In dem Zimmer selbst befinden sich noch zwei von Sandstein aufgemauerte Postamente, die ebenfalls mit Gypsmörtel

bedeckt und mit Bleiplatten belegt sind. Darauf werden zwei eiserne, wohl auch irdene, sehr flache Schüsseln, deren jede ohngefähr  $\frac{1}{2}$  Centner (25 kg) der zu verbrennenden Beschickung fasst, gesetzt.“

„Noch sind in dem Zimmer vier Röhren mit Hähnen angebracht, welche bis ausserhalb des Zimmers geleitet und so beschaffen sind, dass man sie durch jene Hähne nach Verlangen der Umstände öffnen und verschliessen kann.“

Die Arbeitsweise war nun kurz folgende: Die verwendete Beschickung bestand aus 5 Theilen Schwefel und 1 Theil meist selbst erzeugtem Kalisalpeter. Das gut getrocknete und auf den erwähnten Schüsseln ausgebreitete Gemenge wurde mittels eines Spahnes nur auf einer Seite entzündet, die Thüren und Röhren des Zimmers aber so dann geschlossen. Die Verbrennung dauerte etwa drei Stunden und während derselben wurde aus dem Kupferkessel Wasserdampf zugeleitet. Durch die erwähnten vier Röhren konnte nach Befinden später noch atmosphärische Luft zugelassen werden, weil diese, wie gesagt wird, „auch etwas zur Verbrennung beitrage“. Ausserdem bildete der Lufteinlass einen geradezu nothwendigen Druckregulator, weil trotz angebrachter hydraulischer Ventile die Kammer so gewaltsamer Ausdehnung und darauffolgender Zusammenziehung ausgesetzt war, dass nach einer späteren Beschreibung Kuhlmann's<sup>2)</sup> das Holzwerk laut krachte und die Haken, durch welche die Kammerwände befestigt waren, mit Heftigkeit herausgerissen wurden.

Die erhaltene noch verdünnte Schwefelsäure wurde abgelassen und in gläsernen, in einem Sandbade stehenden Retorten concentriert, wobei etwa ein Drittel ihres Gewichtes an Wasser abdestillirte. Das spezifische Gewicht der nun fertigen Schwefelsäure wird zu 1,800 angegeben.

Man erkennt aus dieser Beschreibung, wie unvollkommen zu jener Zeit noch das Verfahren der Schwefelsäuredarstellung und wie gering auch die Kenntniss vom Wesen des ihr zu Grunde liegenden chemischen Processes war. Nicht geringe Schwierigkeit bot damals aber auch noch die Erlangung eines säurefesten und gasdichten Raumes, eben des mit Bleiplatten ausgelegten „Zimmers“, der späteren Bleikammer, dar. Zwar ging man bald dazu über, die hierzu verwendeten Bleibleche an einem Holzgerüst aufzuhängen, wenigstens wurde schon 1820 in der chemischen Fabrik von Dr. Reichard in Döhlen bei Dresden, vorher wohl auch

<sup>1)</sup> W. A. Lampadius, Grundriss der technischen Chemie, Freiberg 1815, S. 3.

<sup>2)</sup> Kuhlmann, Journal für technische und ökonomische Chemie, 1828, Bd. 3, S. 210.

in Ringkuhl bei Cassel eine derartige, in einem Gebäude freistehende Bleikammer errichtet, welche erstere man noch vor fünfundzwanzig Jahren im Betrieb sehen konnte; aber noch war das Verfahren der Soudure autogène, des Löthens eines Metalles mit sich selbst, nicht erfunden, wie es später nicht nur auf Blei, sondern auch auf Platin Anwendung gefunden hat. Die Vereinigung und Dichtung der aneinandergestossenen Bleibleche musste deshalb durch S-förmiges Übereinanderfalzen derselben unter Druck oder durch Verlöthung mit einer Zinn-Bleilegirung vorgenommen werden. Erst später ging man dazu über, diese Verbindungsstellen mit Blei zu vergießen und ums Jahr 1845 etwa begann man, sich bei der Löthung einer Wasserstoffflamme zu bedienen, die anfänglich nur als solche verwendet, später aber durch Anblasen mit Luft zur Stichflamme gestaltet wurde. Freilich war das damals nicht so einfach, wie heutzutage, denn der Wasserstoff wurde nicht gleich dem tragbaren Entwicklungsgefäße, sondern einem Gasometer entnommen und seine Zuleitung zur Verbrauchsstelle gestaltete sich auch insofern schwierig, als man noch nicht über die jetzt in so hoher Vollendung hergestellten Gummischläuche, sondern nur über jene mangelhaften elastischen Röhren verfügte, wie man sie durch Bekleidung eines spiralförmigen Drahtgewindes mit Kautschuk und einem Gewebe aus Wolle anfertigte. In Deutschland fand, soweit das aus der Litteratur ersichtlich ist, die Bleilöthung mit Wasserstoffgas zum ersten Male im Jahre 1859 Anwendung, und zwar in Oker.

Die Einführung des ursprünglich von Debassyns de Richemont herrührenden Verfahrens der Bleilöthung ist unstreitig von grossem Einfluss auf die Entwicklung der Schwefelsäurefabrikation gewesen. Mit ihr begann man von der Benutzung anderer Materialien zur Herstellung der Kammerräume, wie sie wiederholt und noch 1855 angeregt worden ist, Abstand zu nehmen, um dauernd und bis zum heutigen Tage bei der Verwendung des für diesen Zweck unübertroffen gebliebenen Bleis stehen zu bleiben. Und in dem Maasse, als man diese beherrschten lernte, wurde es möglich, Kammerräume von immer grösseren Dimensionen herzustellen und dementsprechend die Leistungsfähigkeit der Schwefelsäurefabriken zu steigern. Während der Inhalt des 1815 von Lampadius geschilderten „Zimmers“ kaum mehr als 300 cbm betragen haben dürfte, verwendete man um die Mitte des Jahrhunderts schon Bleikammern von durchschnittlich 1000 bis 1500 cbm Inhalt und

heute dürfte sich derjenige der grössten Kammern auf 4000 bis 5000 cbm belaufen. Damit ist aber auch die als zulässig erkannte Grenze erreicht, ja überschritten, und es macht sich neuerdings mehr und mehr das Bestreben geltend, mit weniger Kammerraum auszukommen oder diesen durch Zuhilfenahme geeigneter, reichliche Oberfläche darbietender Apparate, wie z. B. der Lunge-Rohrmann'schen Plattenhürme, theilweise zu ersetzen. Bis jetzt haben diese und ähnliche Bestrebungen zwar zu unleugbarem Fortschritt, aber doch noch nicht ganz zu dem erhofften Erfolge geführt. Denn wie viel man auch gewechselt und geändert hat hinsichtlich der Dimensionen, der Form und Zahl der Kammern, was man auch zu erreichen bestrebt gewesen ist, durch Abänderungen in der Führung des Gasstromes oder durch vollkommenere Durchmischung der Gase oder durch Vermehrung der Oberflächencondensation, im Wesentlichen hat der ursprüngliche Apparat der Bleikammer bis zur Stunde das Feld behauptet, nur dass mit der fortschreitenden Klarlegung der darin sich abspielenden Vorgänge seine Handhabung eine andere geworden ist.

Einer der ersten und wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der Schwefelsäurefabrikation bestand in der Einführung des continuirlichen Kammerbetriebes an Stelle des anfänglichen periodischen. Sie war die Folge der zwar schon 1793 erlangten aber verhältnismässig spät erst zur praktischen Verwerthung gelangten Erkenntniss, dass es nicht, wie man anfänglich angenommen hatte, der Sauerstoff des dem Schwefel zugesetzten Salpeters, sondern dass es in Wirklichkeit atmosphärischer Sauerstoff sei, welcher die Schwefelsäurebildung bewirke. So begann man denn dem Schwefel nicht allein die zu dessen Verbrennung erforderliche, sondern gleich eine auch zur späteren Schwefelsäurebildung ausreichende Menge von Luft zuzuführen und bewirkte den Durchzug der Gase durch die Bleikammer mittels eines am Ende der Anlage errichteten, anfänglich aus Blei hergestellten Schornsteins. Überhaupt ging man allgemach zur durchgängigen Anwendung von gasförmigen Agentien über; 1813 oder 1814 begann man mit der schon 1774 von de la Follie empfohlenen Zuführung des Wassers in Dampfgestalt und annähernd vom Jahre 1840 ab unterliess man die Zufügung von Salpeter zum Schwefel und begann an seiner Stelle dampfförmige salpetrige Säure in Anwendung zu bringen. Diese entwickelte man anfänglich in grossen, in einem durch den Schwefelofen geheizten Sandbade stehenden Glaskolben, später aus einem in-

mitten des brennenden Schwefels stehenden Platingefässen aus Melasse oder Stärkemehl und Salpetersäure und gewann dabei als Nebenproduct Oxalsäure; da sich jedoch diese Darstellungsweise als zu kostspielig erwies, so änderte man sie dahin ab, dass man eine mit Salpetersäure und Schwefelsäure beschickte eiserne Schale in den Schwefelofen stellte und dabei gleichzeitig saures schwefelsaures Kali gewann. Die innige Mengung der Gase, die man damals schon als wichtig erkannt hatte, suchte man dadurch zu erreichen, dass man die Gase durch ein 30 bis 40 Fuss (10 bis 12 m) langes und 1 Fuss (0,3 m) weites, ansteigendes Bleirohr führte und sie dann erst von oben in die Kammer eintreten liess. Diese Art der Salpeterzersetzung entspricht also der noch heute üblichen in Salpetertöpfen und Salpeterpfannen. Die Anwendung von Salpetersäure an Stelle des Salpeters ist späteren, nicht genau zu ermittelnden Datums, doch wurde sie schon 1827 durch Gay-Lussac empfohlen.

In dem Maasse als solchergestalt die Fabrikation der Schwefelsäure festere und sachgemässere Gestaltung annahm, lernte man auch vortheilhafter arbeiten. Insbesondere gelang es, die enormen Verluste an schwefriger Säure und an nitrosen Verbindungen, die man früher gehabt hatte, erheblich abzumindern, doch bewegte man sich bis zur Mitte des Jahrhunderts und darüber hinaus der Hauptsache nach auf dem Boden der Empirie. Zwar war die Bildung der sogenannten Bleikammerkrystalle schon 1812 von H. Davy als ein nothwendiges Zwischenglied beim Vollzuge des Schwefelsäurebildungsprocesses erkannt worden, doch sollte noch lange Zeit vergehen, bevor man es lernte, aus dieser Erkenntniss wirthschaftlichen Vorteil zu ziehen. Noch 1846 wird in Joh. Jos. Prechtl's Technischer Encyclopädie, Bd. 14, S. 246 gesagt, dass sich bei zu niedriger Temperatur der Kammer die Wände der letzteren mit einer  $\frac{1}{2}$ , bis 1 Zoll dicken Schicht von Kammerkrystallen bedeckten, welche, wenn sie in die Kammersäure fielen, ein Aufbrausen verursachten, dass es brauste und wallte in der Kammer, als wenn die Flüssigkeit in Gährung wäre. Für derartige Zustände hat man heute kaum noch Verständniss. Überhaupt führten zur wirklichen Klarheit über die chemischen Vorgänge beim Schwefelsäurebildungsprocess erst umfassende, zum Theil höchst mühevolle wissenschaftliche Untersuchungen, an denen sich die bedeutendsten Chemiker beteiligten und um die sich in neuerer Zeit neben Hurter, Mactear, Naef, Schertel, Sorel

und Anderen namentlich G. Lunge unvergängliche Verdienste erworben hat. Sie umfassen nicht nur die Vorgänge in der Kammer, sondern auch diejenigen in den Nebenapparaten, und stellen in ihrer Gesamtheit eine bewundernswürdige Leistung dar. Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass auch die technische Gasanalyse aus diesen Arbeiten erheblichen Vortheil gezogen hat, wie man umgekehrt sagen darf, dass eine der ersten dem technischen Bedürfniss entsprungenen gasanalytischen Untersuchungsmethoden, die 1858 von F. Reich angegebene Methode zur Bestimmung des Gehaltes der Röstgase an schwefriger Säure, zum wichtigen Hülfsmittel für die Betriebskontrole geworden ist.

Bis ums Jahr 1840 erfolgte die Darstellung der Schwefelsäure allenthalben aus sicilianischem Schwefel, dann aber begann man allgemach zur Verwendung auch anderer schwefelhaltiger Rohmaterialien, natürlicher wie künstlicher, überzugehen. Anfänglich war es ausschliesslich der Schwefelkies, dessen man sich bediente, und zwar sollen die ersten Grossversuche damit 1836 gleichzeitig von Wehrle in Nussdorf bei Wien und von Brem in Lukawitz in Böhmen ausgeführt worden sein. Zu eigentlicher Bedeutung gelangte der Schwefelkies für die Schwefelsäurefabrikation aber erst von dem Zeitpunkte an, wo man begann, sicilianischen Schwefel als Mittel gegen die Traubenkrankheit zu verwenden. Der Schwefelbedarf der weinbauenden Länder hatte von 1851 ab eine derartige Steigerung des Schwefelpreises zur Folge, dass die Schwefelsäurefabrikation dabei nicht mehr bestehen konnte und man geradezu gezwungen war, sich auf den Kammerbetrieb mit Kiesofengasen einzurichten. Und wahrlich, diese anfangs sicherlich mit Missbehagen hingenommene Nothwendigkeit hat Fortschritte gezeitigt, wie sie von solchem Umfange und in solcher Fülle nicht vorher zu sehen gewesen waren. Es währte nicht lange und die vorher ausschliesslich benutzten Schwefelbrenner begannen zu verschwinden; an ihre Stelle traten Röstöfen verschiedener Construction: Kilns und Kiesbrenner für Stückkies, Muffelöfen, Plattenöfen, Schüttöfen für Feinkies, von welchen letzteren namentlich der Malétra'sche, ursprünglich Perret'sche, von Max Schaffner in Aussig so erfolgreich verbesserte Plattenofen zu allgemeinster Anwendung gelangt ist, während der zweifellos genial erdachte Schüttöfen Moritz Gerstenhöfer's, welcher 1862, zuerst auf den Muldner Hütten, zur Einführung gelangte, das Feld nicht auf die Dauer zu behaupten vermochte. 1856 hatte

die Benutzung von Kiesofengasen zur Darstellung von Schwefelsäure schon eine ziemliche Verbreitung erlangt und die Londoner Ausstellung vom Jahre 1862 liess zum ersten Male die Fortschritte erkennen, die man dabei gemacht hatte; aber einen neuen bedeutsamen Anstoss erhielt sie mit der Erschliessung der Stassfurter Kalisalzlager, welche naturgemäss eine Vermehrung des Schwefelsäurebedarfs mit sich brachte. Mehr als vorher begann man von diesem Zeitpunkte, also von etwa 1862 ab, sein Augenmerk der riesigen Kieslagerstätte von Rio Tinto bei Huelva in Spanien zuzuwenden, welche zwar schon seit 1855, aber doch hauptsächlich zum Zweck der Kupfergewinnung, abgebaut wurde, während man daselbst den Schwefelgehalt des Kieses noch 1863 im Betrage von 100 000 t, entsprechend dem dritten Theil der ganzen damaligen Schwefelproduction Siciliens, unbenutzt als Röstgas in die Luft jagte. Diese Kiese, wie auch diejenigen von anderen Fundstätten, darunter namentlich die des 1865 erschlossenen bedeutenden Kieslagers von Meggen, fanden von da ab allgemeine Benutzung zu Zwecken der Schwefelsäurefabrikation, so dass ums Jahr 1868 die Verarbeitung sicilianischen Schwefels selbst in England, wo man am längsten daran festgehalten hatte, fast zu Ende war. Dafür begann man dort von 1862 ab und später auch anderwärts den bei der Reinigung des Leuchtgases abfallenden sogenannten Gasschwefel mit zur Schwefelsäurefabrikation heranzuziehen.

Zu eigentlicher Bedeutung gelangte die Zufuhr spanischen Kieses in Deutschland erst von 1877 an und nicht wenig hat zu ihrer fortlaufenden Steigerung und dem dadurch bedingten Umschwung der Verhältnisse die Verwerthbarkeit der Kiesabbrände beigetragen. Es entstanden, so zum Beispiel in Duisburg, mächtige Laugereien, in denen man den Kupfer- und Silbergehalt der Abbrände extrahirte; man ging auch dazu über, einen darin vorhandenen Zinkgehalt in Gestalt von Chlorzink zu verwerthen und versuchte sogar, leider bis jetzt mit ungenügendem Erfolge, dieses elektrolytisch auf metallisches Zink zu verarbeiten, ja man gelangte, was von grösster Tragweite war, dahin, die extrahirten Abbrände auf ein brauchbares Rohr-eisen zu verhütteten.

Allgemach fanden auch andere Schwefelmetalle als Rohmaterial für die Schwefelsäurefabrikation Verwendung, wenn auch zunächst nur nothgedrungener Weise. Machte sich doch an den Stätten hüttenmännischen Schaffens mehr und mehr die Geissel des Hüttenrauchschadens fühlbar und zwar viel-

fach in solchem Maasse, dass auf Abhülfe gedacht werden musste, wenn nicht ganze blühende Betriebe von der ihnen dadurch aufgebürdeten Entschädigungslast erdrückt werden sollten. In Belgien trat man der Frage der Bekämpfung des Hüttenrauchschadens um das Jahr 1856, in Oker und Freiberg 1858 näher und um dieselbe Zeit etwa begannen auch in England die ersten Vorarbeiten, wiewohl dortselbst noch 1862 in Süd-Wales allein die in Gestalt von schwefliger Säure ins Freie entweichende Menge Schwefel auf 46 000 t im Werthe von 4 Millionen Mark geschätzt wurde. Man kam bald darüber zur Klarheit, dass das erstrebte Ziel sich nur erreichen lassen werde, wenn es gelänge, die in den die Vegetation verwüstenden Röstgasen enthaltene schweflige Säure in Gestalt von Schwefelsäure zur Verdichtung zu bringen, und dass man diesen Weg verfolgen müsse, auch wenn er zunächst keine Aussicht auf Gewinn eröffnete. So wurde denn 1859 in Oker zum ersten Male ein mit Röstgasen arbeitendes Bleikammer-system in Betrieb gesetzt, während man sich in Freiberg vorerst mit der Errichtung einer kleinen Versuchsanlage begnügte und ein erstes System 1861, ein zweites 1863 aufstellte mit dem Erfolge, dass man daselbst schon Ende 1863 740 t, 1865 aber 2128 t Schwefelsäure und ausserdem 400 t Arsenmehl aus dem Hüttenrauche gewann.

Des Weiteren erwarb sich die chemische Fabrik Rhenania in Stolberg das grosse Verdienst, die bei der Zinkblenderöstung entstehenden Gase durch Verarbeitung auf Schwefelsäure nutzbar zu machen und zwar unter Anwendung des von R. Hasenclever und W. Helbig construirten Plattenofens, welcher ein hierzu taugliches Röstgas lieferte und der 1869 zu erfolgreichster Einführung gelangte. Sie ist damit auch bahnbrechend für andere Länder geworden, wie denn z. B. die Firma Matthiessen & Hegerer in Sa Salle, Illinois, das Abrösten von Zinkblende unter Verarbeitung der Röstgase auf Schwefelsäure im grössten Maassstabe durchgeführt hat.

In Deutschland liefern die vorhandenen hüttenmännischen Betriebe 186000 t Schwefelsäure oder 22 Proc. der Gesammtproduktion. Man erkennt hieraus, von welchem Erfolge die ursprünglich einer unerträglich gewordenen Nothlage entsprungenen, aber von Anfang an mit zäher Beharrlichkeit verfolgten Bestrebungen, den Hüttenrauch durch Überführung in ein nutzbares Product unschädlich zu machen, gewesen sind. Der Landwirtschaft aber ist dadurch nicht nur mittelbar, sondern auch unmittelbar ein un-

geheurer Gewinn erwachsen, denn dieselben Gase, die dereinst Fluren und Wälder verwüsteten, liefern jetzt zu nicht geringem Theile die Schwefelsäure, deren der Superphosphatfabrikant zur Darstellung der dem Landwirth längst unentbehrlich gewordenen künstlichen Düngemittel bedarf. Es begann dieser Fabrikationszweig um das Jahr 1864 in bescheidenen Anfängen Platz zu greifen, und heute beläuft sich in Deutschland allein die Production an Superphosphat auf jährlich 500 000 t.

An der Durchführung der Grossversuche, welche auf die Gewinnung von Schwefelsäure aus Röstgasen gerichtet waren, haben, wie allgemein anerkannt wird, auch die Freiberger Hüttenwerke rühmlichen Anteil genommen und es hat dazu ebenso der Zwang der Verhältnisse, wie das glückliche Zusammengreifen ausgezeichneter, von ihrer Aufgabe ganz erfüllter Männer beigetragen, von denen hier nur Constantin Freiherr von Beust, Ferdinand Reich und Moritz Gerstenhöfer genannt sein mögen. Solches Zusammengreifen war aber nöthig, wenn es gelingen sollte, der Hydra des Hüttenrauchschadens den Kopf zu zertreten, denn es galt einen Kampf um das Fortbestehen der Hütten und man arbeitete unter Verhältnissen, wie sie ungünstiger kaum gedacht werden konnten. Mit der Überführung der in den Röstgasen enthaltenen schwefligen Säure in Schwefelsäure war das Werk erst halb gethan, man musste auch dahin trachten, die Selbstkosten der Schwefelsäure soweit herabzuziehen, dass man, wenn nicht mit Gewinn, doch nicht geradezu mit Schaden arbeitete. So kam es denn, dass man, um an Salpetersäure zu sparen, auf die schon 1827 von Gay-Lussac empfohlene Absorption der Salpetergase durch Schwefelsäure zurückgriff, welche zwar schon 1842 in Chauny Anwendung gefunden hatte, aber später halb wieder in Vergessenheit gerathen war. Allerdings hatte auch Kunheim in Berlin sich 1856 derselben versuchsweise bedient, mit den dabei angewendeten Steinzeuggefassen aber nur mangelhaften Erfolg gehabt und eben so wenig war man in Oker zu befriedigendem Ergebniss gelangt, als man 1859 die aus der Bleikammer abziehenden Gase durch einen 50 m langen Canal über eine 30 cm hohe Schicht 63-grädiger Schwefelsäure leitete. In Freiberg erbaute man auf Vorschlag Gerstenhöfer's mit bestem Erfolge für diesen Zweck einen mit Koks gefüllten bleiernen Absorptionsthurm und bewirkte sodann die Denitirung der erhaltenen Thurmsäure unter Anwendung der Kochtrommel. Durch diese inmittelst

überholten Einrichtungen wurde Gay-Lussac's vorher mangelhaft gewürdigtes Verfahren erst recht ans Licht gezogen und gelangte fortan zu allgemeiner Einbürgerung.

Der Flugstaubgehalt der in Freiberg verarbeiteten Röstgase machte ferner die Reinigung der daraus erhaltenen Schwefelsäure von Arsen nöthig. Man bediente sich hierzu des 1854 von W. Hunt in Vorschlag gebrachten Verfahrens der Fällung mit Schwefelwasserstoff, welches bereits 1859 in Oker versuchsweise Anwendung gefunden hatte, dort aber für zu theuer befunden worden war, wohl weil man das zur Schwefelwasserstoffentwickelung benötigte Schwefeleisen durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel darstellen musste. In Freiberg ging man dazu über, an Stelle desselben einen aus kiesigen Erzen erschmolzenen Rohstein zu benutzen und die Fällung des Arsen in dem von M. Gerstenhöfer konstruierten, mit gezahnten Bleidächern ausgesetzten Fällthurm vorzunehmen, die Abfiltration des Schwefelarsens auch unter Beihilfe des Vacuums zu bewirken. Dadurch erhielt das Reinigungsverfahren erst praktische Gestaltung; gegenwärtig ist dasselbe durch die in Aussig ausgearbeitete, nicht öffentlich bekannt gegebene Reinigungsmethode überflügelt.

Ein Fortschritt von höchster Tragweite war auf dem Gebiete der Schwefelsäurefabrikation zu verzeichnen, als der von John Glover konstruirte Denitirungsturm, weicher, wenn auch zunächst wohl nur versuchsweise, in der chemischen Fabrik zu Washington bei Durlach in England bereits 1859 Anwendung gefunden hatte, zu allgemeiner Einbürgerung gelangte. Das geschah eigentlich erst vom Jahre 1871 ab und zwar in Folge einer höchst verdienstvollen Anregung G. Lunge's, durch welche namentlich auf die denitirende Function des von ihm als „Gloverthurm“ bezeichneten Apparates hingewiesen wurde. Nicht wenig hat zur Einführung des Gloverthurms auch eine 1876 von Friedrich Bode verfasste, vom Verein zur Beförderung des Gewerbeleisses preisgekrönte Arbeit beigetragen, durch welche namentlich seine Bedeutung als Concentrationsapparat ins rechte Licht gestellt wurde. Heute fehlt der Gloverthurm bei keiner Schwefelsäurefabrik, die in der Lage ist, mit heißen Röstgasen zu arbeiten, wie denn auch durch ihn der Gay-Lussac'sche Absorptionsapparat erst zur vollen Geltung gelangt ist. Die Zusammenarbeit dieser beiden Thürme ist allgemach von höchster wirthschaftlicher Bedeutung für die Schwefelsäurefabrikation geworden.

Mit der Einbürgerung des Gloverthums trat die bisher allgemein geübte Concentration der Kammersäure auf 60° unter Anwendung von Bleipfannen merklich in den Hintergrund, doch erfuhr dieselbe auch eine wichtige Verbesserung durch die von Cullier in Duisburg 1872 eingeführte Abdampfung mittels indirekten Wasserdampfs. Ebenso machte man bezüglich der Darstellung von 66-grädiger Schwefelsäure bedeutsame Fortschritte, die hier nur kurz gestreift werden können und die in der verbesserten Construction der Platinapparate, in dem theilweisen Ersatz des Platins durch Blei, wie der seit 1874 eingeführte Concentrationsapparat von Faure und Kessler ihn aufweist, ja sogar in der von 1877 ab allerdings mit zweifelhaftem Erfolge geübten Concentration der Schwefelsäure in eisernen Gefässen Ausdruck gefunden haben. Das Absehen war hierbei ebensowohl auf beschleunigtes Arbeiten, wie auf thunlichste Platinersparniss gerichtet, denn seit dem Jahre 1870 ist der Preis eines Kilogramms Platin von 600 auf 2450 Mark gestiegen. Diese enorme Preissteigerung wurde auch Veranlassung, auf eine erhöhte Widerstandsfähigkeit der Platinkekse gegen Abnutzung zu denken, und die Folge davon war die Verwendung von mit Iridium legirtem oder mit Gold plattirtem Platin für diesen Zweck durch W. C. Heraeus in Hanau im Jahre 1891.

In dem Maasse als die Fabrikation der Sprengstoffe und der Theerfarben sich entwickelte und dementsprechend Nitrirungs- und Sulfurirungsarbeiten an Ausdehnung gewannen, vermehrte sich auch der Bedarf an hochconcentrirter Schwefelsäure. Schon die Beschaffung billigen Monohydrates musste als wesentlicher Fortschritt angesehen werden und da sich dieses auf dem Wege der Abdampfung nicht erhalten lässt, so kam G. Lunge 1883 auf den von J. Stroof in Griesheim mit bestem Erfolg verwirklichten Gedanken, es durch Ausfrierenlassen möglichst hochhaltiger Schwefelsäure darzustellen.

Auch die Fabrikation von rauchender Schwefelsäure, welche nach wie vor auf den Starck'schen Werken in Böhmen betrieben wurde, gewann an Ausdehnung namentlich als man im Anfang der siebziger Jahre dazu überging, das Oleum auf krystallisirbare Pyroschwefelsäure und Schwefelsäure-anhydrid weiter zu verarbeiten. Wurden doch in Gestalt dieser Fabrikate der damals mächtig vorwärts drängenden Theerfarben-industrie Agentien zugeführt, ohne welche ihre spätere Entwicklung in gleich bewunderungswürdigem Grade kaum möglich gewesen

wäre. Bald genug jedoch wurden die Unzulänglichkeit der böhmischen Production an rauchender Säure und die Monopolisirung des Handels damit als ernstes Hemmniss empfunden und dieser Umstand gab mir Veranlassung, auf Verbesserung der schwerfälligen und kostspieligen Methode der böhmischen Oleumbrennerei zu denken.

Bekanntlich dürfen die Oleumkolben mit nicht mehr als 1 kg Vitriolstein belegt werden, wenn nicht Zerfall des ausgetriebenen Schwefelsäureanhydrids in schweflige Säure und Sauerstoff eintreten soll; ich suchte, unbekümmert um diesen Zerfall, die Erhitzung des Vitriolsteins in grossen Posten durchzuführen, die gasförmigen Componenten des Anhydrids aber hinterher unter Zuhilfenahme einer Contactsubstanz wieder zur Vereinigung zu bringen. Als Contactsubstanz benutzte ich schwach erhitzen platinirten Asbest und erzielte damit einen ganz überraschenden Erfolg. Später, im Winter von 1874 auf 1875, ging ich dazu über, an Stelle von Vitriolstein Schwefelsäure bei Glühhitze zu zersetzen und auch in diesem Falle war das Ergebniss ein befriedigendes, ja vielversprechendes. So entstand das Verfahren, welches ich, durchdrungen von der Überzeugung, dass damit der chemischen Industrie genützt werden würde, im September 1875 der Öffentlichkeit übergeben habe. Im darauffolgenden Frühjahr fand dasselbe bereits versuchsweise Anwendung bei den Freiberger Hütten und im Einverständniss mit deren Verwaltung begann einige Zeit darauf auch die chemische Fabrik Rhenania in Stolberg danach zu arbeiten. Aber gleich Anfangs ergab sich, dass die Zersetzung von Schwefelsäure bei Glühhitze beträchtliche Schwierigkeiten habe, so dass es besser sei, von ihr Abstand zu nehmen, und lieber gleich mit Röstgas zu arbeiten. Allerdings liessen sich dann nur etwa zwei Drittel bis höchstens drei Viertel der vorhandenen schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid überführen, doch war das insofern belanglos, als man den Rest in der Bleikammer verwerten konnte. Dass fortan weitere Publicationen zu unterbleiben hatten, ist selbstverständlich, doch darf man hieraus nicht, wie es unbegreiflicherweise geschehen ist, den Schluss ziehen, dass ich bei meinem ursprünglichen Vorschlage, Vitriolstein oder Schwefelsäure zu zersetzen, stehen geblieben wäre. Ich muss im Gegentheil ausdrücklich hervorheben, dass die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus Röstgasen schon 1877 oder noch früher von mir angeregt und im Verein mit thatkräftigen Freunden auch erfolgreich im Grossen durchgeführt worden

ist. Die Schwierigkeiten, die es damals zu überwinden gab bei der Befreiung der Gase von Flugstaub, welche eine absolut vollkommene sein muss, wenn die Contactsubstanz ihre Wirksamkeit jahrelang behalten soll, bei der mechanischen Vorwärtsbewegung der Gase, wie überhaupt bei der Feststellung aller der Bedingungen und Verhältnisse, die es zu beobachten galt, wenn sich ein ungestörter und vortheilhafter Fabrikbetrieb entwickeln sollte, diese Schwierigkeiten waren ausserordentliche und bei ihrer Bekämpfung hat die beste Kraft eingesetzt werden müssen.

Nicht minder aber wurde dem Contactverfahren auch an anderer Stelle Beachtung und Ausbildung zu Theil. Jacob in Kreuznach umging die lästige Reinigung des Gases, indem er es durch Verbrennung von Schwefel darstellte, und er hatte guten Erfolg, so lange sich der Anhydridpreis auf leidlicher Höhe erhielt. Das musste sich aber ändern, als jene mächtigen Etablissements, durch welche die deutsche Theerfarbenindustrie vertreten ist und welche als Hauptconsumenten für Anhydrid und rauchende Schwefelsäure zu gelten haben, die fabrikmässige Darstellung dieser Säuren selbst in die Hand nahmen. Ihr Verdienst ist es gewesen, dieselbe derartig auszubilden, dass Schwefelsäureanhydrid zum billigen Massenartikel wurde, und wenn auch ein jedes von ihnen seinen bestimmten, in Ziffern nicht feststellbaren Anteil an dieser Ausbildung hat, so weist doch bezüglich derselben die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen neuerdings Erfolge auf, die als geradezu weltbewegend bezeichnet werden können. Verfügt sie doch gegenwärtig über eine Anlage, mit deren Hülfe es möglich ist, das Riesenquantum von jährlich 80 000 t Pyrit auf Anhydrid, oder überhaupt hochgradige Schwefelsäure, zu verarbeiten. Insbesondere ist es ihr durch die Ausnutzung der Reactionswärme und eine zweckmässige Gestaltung des Gas-Reinigungsverfahrens gelungen, die technische Synthese von Schwefelsäureanhydrid aus Röstgasen unter Herbeiführung einer Vereinigung bis zum Betrage von 98 Proc. im Dauerbetriebe derart billig zu gestalten, dass danach, wenigstens in Ludwigshafen, selbst Kammersäure in Concurrenz mit dem Bleikammerverfahren im Grossen gewonnen werden kann, Concentrationskosten in Zukunft aber überhaupt in Wegfall kommen. Demnach steht zu erwarten, dass in nicht ferner Zeit die heutigen Bleikammern ganz entbehrlich werden, was gleichbedeutend mit einer vollkommenen Umwälzung auf dem Gebiete der Schwefelsäurefabrikation sein würde.

Ch. 1900.

Ein glänzender Abschluss der hundertjährigen Entwicklungsgeschichte der Schwefelsäuredarstellung lässt sich kaum denken. Derselbe hilft auch über gewisse Verschiebungen hinweg, die hinsichtlich des Schwefelsäureverbrauchs in jüngster Zeit Platz gegriffen haben. Es sind diese namentlich herbeigeführt worden durch die sich unaufhaltsam vollziehende Verdrängung des ebenfalls hundertjährigen Verfahrens der Soda-fabrikation nach Leblanc durch den zu blühender Entfaltung gelangten Ammoniak-sodaprocess, sowie durch die Einbürgerung der elektrolytischen Verarbeitung der Alkali-metalchloride auf Chlor und kaustische Alkalien. Nach wie vor, ja mehr denn je, bildet die Fabrikation der Schwefelsäure eine Grossindustrie in des Wortes vollster Bedeutung, die vorstehend in kurzen Zügen geschilderte Entwicklung derselben aber einen ruhmreichen Beleg für die Leistungen menschlicher Intelligenz auf technischem und wissenschaftlichem Gebiete.

#### Betriebsresultate von Tangentialsystemen.

Von Dr. Theodor Meyer.

Seit geraumer Zeit ist das Streben der Schwefelsäure-Techniker darauf gerichtet, den Bleikammerprocess durch Verminderung des Bleikammerraumes rentabler zu gestalten, denn die Kosten für die umfangreichen Bleikammern und deren Gebäude sind bekanntlich ganz bedeutend, ihre Verzinsung und Tilgung repräsentirt einen recht beträchtlichen Theil der Herstellungskosten von Kammersäure. Von besonderem Erfolg nach dieser Richtung war zunächst die Vergrösserung der Gay-Lussac-Thürme, weil dadurch die Möglichkeit gegeben ist, mit einem grösseren Capital von Salpeter zu wirtschaften, also intensiver zu arbeiten, denn natürlich ist die Menge der circulirenden Salpetersäure ein wesentlicher Factor im Bleikammerprocess; sie spielt eine ähnliche Rolle, wie für den Geschäftsmann das Betriebscapital.

Einen anderen wirksamen Umstand für die Schwefelsäurebildung — und besonders für ihre Condensation — hat man seit Langem darin gefunden, die Kammergase unter sich und mit festen Körpern, Blei, Steinzeug od. dgl., in vielfache innige Berührung zu bringen: die verhältnissmässig starke Säurebildung im Gloverthurm und den Rohrverbindungen hatten die Überzeugung hiervon besonders gefestigt. Diese Erkenntniß leitete zu der Einführung der zwischen die Kam-