

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1905. Heft 26.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annonenexpedition von August Scherl G. m. b. H.,
Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I (bei Ernst Keils Nachf., G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kauferingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 100g Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

G. Lunge: Der jetzige Stand der Schwefelgewinnung in Louisiana nach dem Verfahren von Hermann Frasch 1009.
Ferd. Henrich u. Günther Bugge: Über radioaktive Bestandteile der Wiesbadener Thermalquellen 1011.

Carl Otto: Direkte Eisen- und Stahlerzeugung 1014.

August Harup: Der Idriener Schüttöfen; mit einer Nachschrift von V. Spirek 1017.

L. Schucht: Die freie Säure im Superphosphat 1020.

V. Haßreiter: Zur Löslichkeit des Schwefelkupfers in Alkalisulfuren 1023.

C. Kippenberger: Neue Apparaturformen für die chemische Laboratoriumspraxis 1024.

C. Bender: Über das Löslösen der Schmelzen vom Platintiegel 1025.

Referate:

Chemie der Nahrungs- und Genußmittel; Wasserversorgung 1025; — Farbenchemie 1028.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Das Kaiserliche Eisenwerk in Wakamatsu in Japan 1031; — Englands Außenhandel im Jahre 1904 1032; — Die Reisindustrie in den Vereinigten Staaten; — Handelsnotizen 1033; — Aus anderen Vereinen: Deutsche Bunsengesellschaft; — Das Technolexikon des Vereins deutscher Ingenieure; — Personalnotizen 1034; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1035; — Patentlisten 1036.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Rheinland-Westfalen; — Ankündigung des Vorstandes 1040.

Der jetzige Stand der Schwefelgewinnung in Louisiana nach dem Verfahren von Hermann Frasch.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. den 28. 4. 1905.)

Über das sinnreiche Verfahren des Deutsch-Amerikaners Hermann Frasch zur Gewinnung von Schwefel aus dem Vorkommen bei Lake Charles in Louisiana ist schon verschiedenes an die Öffentlichkeit gekommen. Ich habe in der 3. Auflage von Band I meines Handbuches der Schwefelsäurefabrikation das Verfahren kurz beschrieben und über seinen Stand im Jahre 1902 berichtet, aber diese Angaben sind durch die weitere Entwicklung der Dinge in so gewaltiger Weise überflügelt worden, daß es mir geboten scheint, an der Hand von soeben empfangenen direkten Mitteilungen den jetzigen Stand dieser Angelegenheit darzulegen.

Hermann Frasch ist sicher einer der erfolgreichsten Erfinder seines Adoptivvaterlandes, obwohl er es stets verschmäht hat, für sich und seine Erfindungen Reklame zu machen; infolge davon ist ihre Tragweite bisher in Europa vielleicht unterschätzt worden ist. Nötig hatte er allerdings irgend welche Reklame nicht, da seine enge Verbindung mit der Standard Oil

Company, deren Hauptberater in chemischen Dingen er ist, ihm unbegrenzte Kapitalien und die weiteste Gelegenheit zur Ausführung seiner Ideen zur Verfügung stellte. Ich hatte den Vorzug, unter seiner Führung im Jahre 1893 verschiedene sonst sehr schwer zugängliche Werke jener Riesenfirma genauer besichtigen zu können, und ich durfte damals, natürlich mit seiner Bewilligung, in dieser Zeitschrift 1894, 69 ff., eingehend über die von ihm ausgearbeitete Entschwefelung des übelriechenden Erdöls von Ohio berichten, welche es zuerst ermöglicht hat, die bis dahin kaum benutzbaren ungeheuren Vorräte dieses Öls in weitgehendem Maße zu verwerten.

In Verbindung damit steht ein von Frasch für diesen Zweck konstruierter, vorzüglich funktionierender mechanischer Röstofen für Schweißmetalle, zuerst beschrieben von mir in dieser Z. 1894, 15, der denselben Zweck wie der erheblich später patentierte Herrschoffsche Ofen verfolgt und erreicht, und der in acht verschiedenen Fabriken der Standard Oil Company in 30 Exemplaren von je 4,88 m Durchmesser im Betriebe steht. (Vgl. darüber mein Handbuch der Soda Industrie, 3. Aufl., Bd. I, S. 301.)

Bei Gelegenheit meines damaligen Besuches (1893) erzählte mir Herr Frasch, neben anderweitigen seiner Erfindungen und

Projekte, von ungeheuren Lagern von gediegenem Schwefel, die er in Louisiana ausfindig gemacht und erworben habe. Die Ausbeutung dieser Lager werde allerdings durch den Umstand, daß sie unter schwimmendem Gebirge liegen, außerordentlich erschwert; auch das bekannte Gefrierverfahren habe hier nicht zum Ziele geführt. Er sei aber auf den Gedanken gekommen, den Schwefel unter Tage durch Einführen von überhitztem Wasser (nicht Wasserdampf!) aus dem Gestein auszuschmelzen und im flüssigen Zustande durch Pumpen über Tag zu heben. Dieses Verfahren, das in meinem Handbuche auf S. 14 näher beschrieben ist, erschien mir damals, wie ich offen gestehen muß, als ein überkühnes, und ich hegte starken Zweifel, ob es sich praktisch bewähren werde. Die jedem Fachmannen sich dagegen aufdrängenden Bedenken sind ja gewiß nicht klein, und ihre Berechtigung wird doch wohl dadurch erwiesen, daß es mit der Sache nur langsam voranging, obwohl von Kapitalschwierigkeiten hier nicht die Rede sein konnte, und obwohl ein so regssamer Geist und eine so unermüdliche Arbeitskraft dabei tätig waren. Bis 1898 waren im ganzen doch nur 4500 tons Schwefel nach diesem Verfahren gefördert worden, und in amerikanischen Fachkreisen war damals die auch in Veröffentlichungen ausgedrückte Ansicht verbreitet, daß das Frasch'sche Verfahren unrentabel sei, und daß bei weitergehender Anwendung desselben jedenfalls Verstopfungen der Bohrlöcher und Einstürze eintreten würden. Der Erfinder ließ die Leute ruhig reden und schreiben, arbeitete emsig weiter und triumphierte schließlich über alle Schwierigkeiten. Im Jahre 1902 bewies er mir bei einem Besuche in Zürich durch Photographien der im Betriebe befindlichen Anlagen, Pumpen und gefüllten Behälter mit flüssigem Schwefel, daß alles in ganz großem Maßstabe funktionierte. Wie in meinem Handbuche a. a. O. angeführt, wurde schon damals die gewiß nicht zu verachtende Menge von durchschnittlich 100 tons reinem Schwefel im Tage gefördert.

In Europa nahm man damals und noch bis vor ganz kurzer Zeit kaum Notiz von dem, was in den Lousianaschen Schwefelwerken vorging. Noch am 1./10.1904 berichtete ein Rundschreiben der Firma Emil Fog & Sons in Messina, daß ihre Warnung vor der Konkurrenz des Louisianaschwefels von der Anglo-Sicilian Sulphur Company, in deren Händen der größte Teil der sizilianischen Schwefelindustrie liegt, mit Verachtung aufgenommen worden sei. Aber ein Schrecken muß doch den dortigen Interessenten in die

Glieder gefahren sein, als die Bestellungen für Amerika plötzlich versagten, als eine Schiffsladung von 3000 tons Louisiana-Schwefel in Marseille ankam, und weitere Verschiffungen nach Antwerpen und Hamburg angekündigt wurden. Immerhin mögen das viele noch für Schreckschüsse, für amerikanischen „bluff“ angesehen haben. Aber es sollte noch viel schlimmer kommen. Aus dem September 1904 berichtet E. d. Hart im J. Am. Chem. Soc. Februar 1905, 159, daß damals 16 000 tons reiner Schwefel im Monat nach dem Frasch'schen Verfahren gewonnen würden, der frei ab Bahn (vermutlich in Neu-Orleans) 2,90 Doll. = ca. 12 M die Tonne kostet, bei einem Verkaufspreis von 22 Doll. in Neu-York. Im November 1904 hörte man von 800 tons im Tage.

Heut geht es schon wieder weiter, und ich berichte darüber auf Grund von gedruckten Nachrichten vom 13. April 1905, die mir durch die Union Sulphur Company in Neu-York, welche das Frasch Verfahren ausbeutet, zugekommen sind. Die Firma besitzt jetzt 48 Dampfkessel von je 150 PS., also insgesamt 7200 PS., zur Erzeugung des Dampfes und heißen Wassers, wodurch der Schwefel in einer Teufe von 240 m geschmolzen und, nachdem er von selbst 120 m aufgestiegen ist, nach dem Prinzip der Mammutpumpe in die über Tage aufgestellten riesigen Holzkästen gepumpt wird. Die Kessel, die noch im Jahre 1902 mit Steinkohlen gefeuert wurden und 1 ton Kohle auf 3 tons Schwefel verbrauchten, werden heut ausschließlich mit Öl (jedenfalls Beaumontöl) gefeuert; soeben ist dafür ein neues Reservoir von 20 000 Barrels¹) Fassungskraft gebaut worden. Obwohl natürlich diese Art der Feuerung äußerst wenig Handarbeit beansprucht, so sind doch an den vier oder fünf Tag und Nacht in Betrieb stehenden Bohrlöchern 600 Mann beschäftigt. Die Durchschnittsproduktion übersteigt jetzt 1000 tons im Tage; der größte Teil geht per Bahn nach Neu-Orleans und von da zu Schiff nach Neu-York. Ein in meinen Händen befindliches größeres Muster des Louisiana-Schwefels enthält 99,6% S.

Auf dem betreffenden Grundstücke sind 40 Mill. tons Schwefel als vorhanden nachgewiesen, und die sie ausbeutende Gesellschaft hofft, wie man dort allgemein glaubt, die ganze Welt mit Schwefel zu versorgen. Noch vor einem halben Jahre würden die Aktionäre der Anglo-Sicilian Sulphur Co. dies für leere Prahlgerei oder auch für einen

¹⁾ Ein Barrell faßt vom gewöhnlichen Leuchtpetroleum 165 kg, von dem schwereren Texasöle also etwas mehr.

schlechten Witz erklärt haben, aber die Sache sieht doch heute ganz ernsthaft aus. Die oben genannte Tagesproduktion in Louisiana entspricht ja schon jetzt ca. 350 000 tons im Jahre, während die Ausfuhr aus Sizilien im Jahre 1902 sich auf 467 319 tons belief, und die Produktion aller übrigen Länder im Verhältnis dazu unbedeutend ist. Somit produziert Louisiana zurzeit schon über zwei Fünftel des gesamten Schwefels auf der Erde; bedenkt man, daß es sich in ganz wenigen Jahren zu diesem Standpunkt hinaufgeschwungen hat (denn man kann die Großproduktion erst eigentlich von 1902 an rechnen), so ersicht man kein Hindernis dafür, daß es auch noch bis 450 000 oder 500 000 tons kommen könnte. Was soll dann aus der Anglo-Sicilian Sulphur Company, und was soll aus den Arbeitern in Sizilien werden? Es ist ja anzunehmen, daß nunmehr der Preis des Schwefels stark sinken, daß die Produktion desselben aus Leblanc-Sodarückständen ganz aufhören, und daß vielerorts der Schwefel wieder die Kiese verdrängen wird, z. B. in der Sulfitzellulosefabrikation. Aber ein Zurückgehen der Produktion in Sizilien auf erheblich kleineren Umfang scheint doch auch bei stark vermehrter Verwendung des Schwefels unvermeidlich, und ebenso ein Zurückgehen der Arbeitslöhne daselbst, welches die ohnehin blutarme Bevölkerung jener Distrikte zur Verzweiflung bringen könnte. Wenn sich nicht ganz neue, vielleicht billigere Gewinnungsmethoden für den Schwefel in Sizilien auffinden lassen, so wird wohl die ohnehin so starke Auswanderung aus diesem Lande nach den Vereinigten Staaten, die jetzt schon so vielen Sizilianern das Brot wegnehmen, gewiß noch viel stärker werden, was freilich dort keinesfalls als ein Segen empfunden wird.

Die Vereinigten Staaten sind ja von der Natur mit fast allen Rohmaterialien der chemischen und der Gesamtindustrie reicher als die europäischen Industrieländer ausgestattet. Es fehlen wesentlich nur die Kaliumsalze ganz, und auch Schwefel bzw. Schwefelerze waren bisher nicht entfernt in genügendem Maße vorhanden. Dieser Mangel ist nun abgestellt; Amerika wird voraussichtlich die Einfuhr von Schwefel und Pyriten ganz einstellen und wird Europa wenigstens teilweise mit Schwefel versorgen.

Zürich, 26. April 1905.

N a c h s c h r i f t. Herr F r a s c h , der mich soeben besucht hat und dem ich die Korrektur der obigen Mitteilung zeigen konnte, gibt mir folgende weitere Aufklärungen über den Stand der Schwefelgewinnung in Louisiana. Es sind jetzt an

seinen Gruben Dampfkessel von 13 500 PS. aufgestellt. Die Ölbehälter dafür fassen 200 000 Barrels (nicht 20 000 wie in meiner früheren Quelle angegeben war). Es waren bisher drei Batterien von Bohrlöchern im Gange; eine vierte ist eben in Betrieb gekommen und eine fünfte wird in zwei Monaten fertig sein. Jede dieser Batterien fördert mit Leichtigkeit 400 tons Schwefel in 24 Stunden, kann aber leicht bis 630 tons gesteigert werden, so daß eine Tagesproduktion von über 3000 tons erreicht werden könnte.

15. Juni 1905.

Über radioaktive Bestandteile der Wiesbadener Thermalquellen¹⁾.

Von Prof. Dr. FERD. HENRICH und

GÜNTHER BUGGE.

(Eingeg. den 10.5. 1905.)

Vor kurzem hatte der eine von uns²⁾ mitgeteilt, daß Gas, Wasser und Sinter der Wiesbadener Thermalquellen radioaktiv sind. Während Gas und Wasser ihre Aktivität nach wenigen Wochen so gut wie ganz verloren haben, behalten sie die Sinter Jahrzehnte lang, vielleicht dauernd bei. Man muß daraus schließen, daß in den Sintern ein beständiger radioaktiver Bestandteil enthalten ist. Um diesen anzureichern, und um Anhaltspunkte über seine chemische Natur zu gewinnen, zerlegten wir zunächst 1600 g Sinter und untersuchten die Bestandteile auf ihre Radioaktivität³⁾.

Der Sinter war aus einem Leitungsröhr entnommen, das er, lamellenartig sich absetzend, allmählich vollkommen verstopft hatte. Er war schwach rötlich gefärbt und enthielt nach einer qualitativen Analyse folgende Bestandteile: As, Fe, Al und andere Erdmetalle, Mn, Zn, Ca, Si, Mg; K, Na, Li. Von Säuren wurden Kohlensäure und Kieselsäure nachgewiesen.

In weitaus überwiegender Menge bestand der Sinter aus kohlensaurem Kalk in Form von Aragonit⁴⁾. Der Menge nach folgen dann Fe, Mn, Al, Mg, Sr, Zn, Na, As, Li und K. Genauere Studien über die verschiedenen Sinter folgen später.

Dieser als Ausgangsmaterial gewählte Sinter besaß eine relativ schwache Radioaktivität. Im Oktober 1904 zerstreuten 125 g feingepulverten Materials im Laufe einer Stunde 28 Volts⁵⁾. Im

1) Die wesentlichsten Resultate dieser Untersuchung wurden bereits am 3./2. 1905 von F. Henrich in der Sitzung der Erlanger chemischen Gesellschaft vorgetragen. Vgl. das Protokoll dieser Sitzung und Chem.-Ztg. 1905, 272.

2) Diese Z. 1904, 1757.

3) In betreff früherer Untersuchungen über die Sinter anderer Quellen erwähne ich vor allem die Untersuchungen von Elster und Geitel, Physikal. Z. 5, 321 (1904); 6, 67 (1905); ferner Giesel, Berl. Berichte 38, 132 (1905). Maehle: „Über Radioaktivität der Gasteiner Thermen“, Wiener Monatshefte.

4) Wiener Monatshefte 1905, 181.

5) Hierbei wie bei allen folgenden Messungen ist das Zerstreuungsvermögen der Zimmerluft in der gleichen Zeit „die Luftzerstreuung“ bereits abgezogen.