

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 29.

## Über den gegenwärtigen Stand der Schwefelsäurefabrikation.

Von G. Lunge.<sup>1)</sup>

Die Aufgabe eines Berichtes über den gegenwärtigen Stand der Schwefelsäurefabrikation, welche ich auf Wunsch des vorbereitenden Ausschusses dieser Sektion übernommen habe, wird mir durch zwei Umstände erheblich erleichtert. Zunächst durch den Vortrag, der bei dem letzten Kongresse in Paris über denselben Gegenstand von L. Pierron gehalten worden ist und der nicht nur in dem Comptes-rendu des Kongresses, sondern u. a. in der „Chemischen Industrie“ 1900, S. 377, auszüglich auch in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ 1900, S. 877, wiedergegeben ist. Dieser vorzügliche Bericht, der eine Menge von Einzelheiten enthält, läßt es unnötig erscheinen, daß ich diese hier anführe, und gestattet es, daß ich überhaupt in den meisten Stücken nicht über das Jahr 1900 zurückgreife. Ein zweiter mir zu statten kommander Umstand ist der, daß ich soeben eine dritte Bearbeitung des ersten Bandes meines Handbuches der Soda-Industrie, umfassend die Fabrikation der Schwefelsäure und angrenzender Gebiete beendet habe. Dieses Buch, welches gerade jetzt zur Ausgabe kommt, veranlaßte mich natürlich zu einer gründlichen Durcharbeitung des ganzen Gebietes, was als Vorarbeit für meinen heutigen Bericht dienen konnte.

Ich beabsichtige nun nicht, eine Aufzählung aller mir bekannt gewordenen Neuerungen oder Vorschläge auf diesem Gebiete seit 1900 zu geben, am wenigsten eine Liste der Patentbeschreibungen und sonstiger aus der Literatur zu entnehmender Angaben. Ich gedenke vielmehr hauptsächlich die allgemeinen Eindrücke wiederzugeben, die ich über die wesentlicheren Fortschritte der einzelnen Teile unserer Industrie nicht nur aus den darüber gemachten Veröffentlichungen, sondern namentlich auch durch den Verkehr mit den Praktikern und vor allem durch die zahlreichen, äußerst dankenswerten Mitteilungen gewonnen habe, die mir für die Neu-

bearbeitung meines Buches gemacht worden sind. Da ich in diesem selbst allerorts meine Gewährsmänner angegeben habe, so wird es sich erübrigen, auch hier deren Namen anzuführen.

Wir beginnen naturgemäß mit den Rohmaterialien der Schwefelsäure-Industrie. In diesen hat sich in den letzten Jahren keine wesentliche Veränderung vollzogen. Nach wie vor kommt der Rohschwefel fast ausschließlich aus Sizilien; die neueren Aufschlüsse in den Südstaaten der nordamerikanischen Union, in Japan u. s. w. haben bisher nur lokale Bedeutung und haben den Weltmarkt kaum berührt. Ebenso wenig hat sich, aus leicht begreiflichen Gründen, die Regeneration des Schwefels aus den Rückständen des Leblanc-Soda-Verfahrens weiter ausgedehnt. Die Verwendung von Rohschwefel für die eigentliche Schwefelsäurefabrikation, die in Europa außer England fast erloschen ist, geht auch in Amerika immer mehr zurück, aber in Großbritannien und Irland werden selbst heute noch neue Fabriken dieser Art errichtet, und die vor 2 1/2 Jahren in Manchester und Liverpool vorgekommenen Vergiftungsfälle, die den sogenannten „Bierschrecken“ hervorgerufen haben und die auf Verwendung von arsenhaltiger Schwefelsäure zur Fabrikation von Glukose zurückgeführt werden konnten, werden vermutlich die Verwendung von Schwefelsäure aus elementarem Schwefel in jenem Lande wieder vermehren.

Die Verwendung von Zinkblende zur Schwefelsäurefabrikation ist heute allgemein und gewährt eine sehr schätzenswerte Erleichterung für diese Industrie, da in den letzten Jahren mancherorts Schwierigkeiten aufgetreten sind, die nötigen Mengen von Schwefelkies zu beschaffen. Die Gewinnung dieses Erzes in Deutschland, Frankreich und den meisten andern Ländern scheint keiner erheblichen Steigerung fähig zu sein, und man ist, bei der stets fortwachsenden Ausdehnung der Schwefelsäure- und Sulfittstoff-Industrie, um so mehr auf Spanien angewiesen, dessen Schätze an Kiesen unerschöpflich scheinen. So lange, wie es ja der Fall ist, jährlich weit über eine Million tons Schwefelkies in Spanien ohne Verwertung der Röstgase abgeröstet werden, nur um den Rückstand auf Kupfer zu verhütten, ist es nicht leicht zu

<sup>1)</sup> Vortrag gehalten auf dem V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Berlin 1903.

verstehen, daß eine wirkliche Not für den Bezug von Kiesen aus diesem Lande eintreten kann. Die Knappheit der verkäuflichen Mengen ist möglicherweise auf geschäftliche Manipulationen zurückzuführen, die ja keine lange Dauer haben können.

Zu den Ausgangsmaterialien der Schwefelsäurefabrikation gehört auch die Salpetersäure, und es mag mir gestattet sein, einige Worte über die Aussichten zu sagen, die sich für eine Beschaffung dieses ja auch für die heutige Landwirtschaft unentbehrlichen Stoffes aus anderen als der bisher dafür einzig offenen Quelle, den Lagern der chilenischen Hochebene, eröffnet haben. In der kalifornischen Wüste soll man Lager von Salpeter aufgefunden haben, die den chilenischen an Reichtum mindestens gleichkommen sollen. Aber noch wichtiger wäre es, wenn man die in der Salpetersäure und ihren Salzen aufgespeicherte chemische Energie durch die mechanische Energie von Wasserkraften immer neu schaffen könnte. Dieses Problem erscheint heute nicht mehr so aussichtslos wie noch vor kurzem. Wir hören von kompetenter Seite, daß die Verbrennung des Luftstickstoffs im elektrischen Lichtbogen zu nitrosen Dämpfen am Niagara-Fall im großen mit einem Kraftaufwande gelungen ist, der keineswegs prohibitiv erscheint. Allerdings ist die Aufgabe hiermit noch nicht bis zu einem ökonomisch erfolgreichen Grade gelöst. Die Absorption der nitrosen Dämpfe durch Kalk gibt ein Gemisch von Nitrat und Nitrit, das infolge der pflanzengiftigen Natur des Nitrits untauglich ist, den Chilialpeter als Düngemittel zu ersetzen. Selbst reines Calciumnitrat wäre wegen seiner Zerfließlichkeit kein bequemer Handelsartikel. Die Umsetzung der nitrosen Dämpfe zu Salpetersäure, wie sie ja in mehreren Industrien längst ausgeübt wird, liefert, namentlich wegen der starken Verdünnung mit inerten Gasen, nur mäßig starke Säure, die für die meisten Zwecke nicht brauchbar ist. Eine Lösung dieser Schwierigkeit scheint mir nach zwei Richtungen denkbar; entweder durch Verstärkung der dünnen Salpetersäure mittels Destillation mit Schwefelsäure, die dann wieder einzudampfen wäre, oder in einer Richtung, in der ich vor einer Reihe von Jahren selbst Versuche mit recht günstigem Resultat angestellt habe. Ich habe gefunden, daß man schon durch mäßige Erhitzung von Calciumnitrat, noch leichter aber von Magnesiumnitrat im Luftstrom sämtliche Salpetersäure in Form von nitrosen Dämpfen austreiben und aus diesem luftfreien Gasgemisch die Salpetersäure fast vollständig regenerieren kann. Ich gedenke

diesen Gegenstand wegen des Interesses, das er heute bietet, selbst weiter zu verfolgen.

Wir dürfen natürlich nicht übersehen, daß die Umwandlung von atmosphärischem Stickstoff in Salpetersäure im besten Falle nur dann ausgeführt werden kann, wenn man äußerst billige Kraft zur Verfügung hat, ferner daß außer der Kraft stets noch andere Kosten zu tragen sind, die in recht vielen Fällen diejenigen der Kraft selbst weit übersteigen, und endlich daß Salpetersäure als solche keinen weiten Transport verträgt und nie ein Welthandelsartikel werden kann, wie es die Nitrate der Alkalien sind.

Die Röstung von Stückkies wird nach wie vor in den bekannten Schachtöfen vorgenommen, deren tiefere Form (Kilns) als „englische“ bezeichnet, aber auch auf dem Kontinent viel verwendet wird, während die flachere Form, bei der die Gasräume dicht über der Kiesschicht kommunizieren, in Deutschland häufig bevorzugt wird, außer wo man arme Erze für metallurgische Zwecke verarbeitet. Für Feinkies wird meist noch der ursprünglich von Malétra herrührende Etagenofen in verschiedenen Modifikationen benutzt. Die in England und Amerika schon seit 30 Jahren in verschiedenen Abänderungen bekannten mechanischen Feinkiesöfen haben sich nun auch nach Deutschland verbreitet. Hier wird nur der Herreshoff-Ofen verwendet, der, ebenso wie der von Frasch konstruierte, ein durch Einführung einer Kühlung der Hauptwelle verbesserter Mac Dougall-Ofen ist. Während Frasch, dessen Ofen in vielen Exemplaren für Abröstung von Kupfer- und Bleisulfid in Amerika funktioniert, eine Wasserkühlung anwendet, arbeitet Herreshoff mit Luftkühlung, im wesentlichen wie der schon früher konstruierte mechanische Blenderöstofen der Vieille Montagne. Eine große Zahl von Herreshoff-Öfen ist in Amerika im Betrieb, und viele derselben auch schon in Europa, insbesondere in Deutschland. Die mechanische Konstruktion als solche scheint zu keinen Ausstellungen Veranlassung zu geben, umsomehr die bei allen mechanischen Feinkiesöfen auftretende Kalamität einer enormen Flugstaubbildung, die hier und da sogar zur Beseitigung dieses Apparats geführt hat, während man an anderen Orten durch Einrichtung von großen und mit vielen Widerständen versehenen Staubkammern genügenden Erfolg erzielt hat. Solche Widerstände lassen sich aber nur durch so stark vermehrten Zug überwinden, daß man hierzu meist mechanische Mittel verwenden müssen. Am ehesten werden mechanische Röstöfen jeder Art wohl in den Anhydrid-

fabriken am Platze sein, wo man sich selbst bei Stückkies auf völlige Beseitigung des Flugstaubs durch Waschen oder andere energische Mittel einrichten muß, und wo man daher ohnedies mit mechanischen Gasbewegungsapparaten ausgerüstet sein muß. Wo dies nicht der Fall ist, kann man vielleicht den Flugstaubkammern einen großen Teil ihrer Arbeit durch Staubfänger abnehmen, die nach dem Zentrifugalprinzip, aber ohne sich bewegende Teile arbeiten, wie es der des Amerikaners O'Brien tut.

Die Verwendungen des Schwefeldioxyds im flüssigen Zustande haben in den letzten Jahren nicht zugenommen; eine weitere Ausdehnung dieser interessanten Industrie steht kaum zu erwarten.

Auch über die Verwendung der Röstgase zur Bereitung von Sulfidlaugen ist mir nichts neues bekannt geworden.

So wenden wir uns denn zum Bleikammerbetriebe, nach dem doch immer noch die größte Menge der Schwefelsäure, darunter so gut wie alle diejenige dargestellt wird, welche im nicht konzentrierten Zustande zur Verwendung kommt, also in erster Linie die enormen Mengen, welche die Dünger- und Sulfatfabrikation verbraucht. Vor der Hand konkurriert ja auf diesem Gebiete die Darstellung der Säure durch Kontaktverfahren nur in besonderen Ausnahmefällen, aber die gewaltige Entwicklung der letzt erwähnten Verfahren hat denn doch auch auf das Bleikammerverfahren wie ein Mene Tekel, oder, wenn wir lieber wollen, wie der Hecht im Karpfenteich gewirkt. Noch vor wenigen Jahren konnte man von so manchem tüchtigen und erfolgreichen Fabrikanten, wenn ihnen größere Änderungen in ihrem Betriebe vorgeschlagen wurden, die Antwort bekommen: „Wozu sollen wir uns auf solche Experimente einlassen, die immer viel Zeit und Mühe kosten und trotz aller Versicherungen eines guten Erfolges immer recht riskant bleiben? Unser Kammerbetrieb ist vorzüglich organisiert und läuft sozusagen ganz von selbst; unser Ausbringen ist schon so gut, unser Salpeterverbrauch so klein, daß Ersparnisse auf diesem Wege kaum noch zu machen sind und bestenfalls so gering ausfallen werden, daß es nicht der Mühe lohnt, deshalb die Gefahr eines Fehlschlages zu laufen oder auch nur das bei allen Neuerungen unvermeidliche Lehrgeld zu zahlen. Namentlich bleibt uns mit allen Vorschlägen zur Verminderung des Kammerraumes vom Leibe; unsere Kammern stehen da, sie sind so gebaut, daß sie noch viele Jahre dauern werden; sie sind schon ganz oder größtenteils amortisiert, und es fällt uns nicht ein, sie einzureißen,

um angeblich bessere Neukonstruktionen einzuführen.“

Es läßt sich gar nicht leugnen, daß etwas an diesen Einwürfen war; aber die Mehrzahl der großen Fabriken war bis auf die neueste Zeit denn doch allzu konservativ und ging selbst beim Neubau von Kammer-systemen nur nach dem altbewährten Muster vor, während die kleineren von vornherein häufig durch den Kostenpunkt von dem Risiko grundlegender Neuerungen abgehalten wurden. Um so mehr ist es anzuerkennen, daß so manche wichtige Fortschritte in Konstruktion und Betrieb gerade in kleineren Fabriken ausgearbeitet worden sind. Heut aber hat sich wohl allenthalben, wenigstens in der Theorie die Ansicht Bahn gebrochen, daß der Bleikammerprozeß, trotz seiner heut noch prädominierenden Stellung, nur dann auch in Zukunft Aussicht darauf hat, sich dauernd ein großes Feld zu behaupten, wenn die Kosten desselben in allen Einzelheiten auf das Minimum eingeschränkt werden, wozu aber auch eine Verringerung der Kapitalzinsen und der Amortisation gehört, was wiederum die möglichste Verkleinerung der Anlagekosten bedeutet.

Bleiben wir zunächst bei den Kammern alten Stils und sehen wir zu, was an diesen sich noch für Verbesserungen anbringen lassen. Das ist in der Tat, abgesehen von den Einzelheiten, noch in zwei wichtigen Punkten möglich, nämlich in Bezug auf die Versorgung der Kammern mit Wasser und mit Luft. Theorie und Praxis stimmen heut darin überein, daß die Einführung des Wassers in Form eines genügend feinen Staubes derjenigen in Form von Dampf erheblich überlegen ist. Die erstere erspart die zur Dampferzeugung nötigen Kohlen und sie führt den Kammern weniger Wärme zu, was eine bessere Ausnützung des Raumes, also vermehrte Produktion, bedeutet. Ein in England lebender Deutscher, Hermann Sprengel, hat zuerst die Speisung der Kammern mit Wasserstaub vorgeschlagen, und eine große deutsche Fabrik, die Griesheimer, ist meines Wissens die erste, welche damit, auf einem von Sprengels Vorschläge abweichenden Wege, dauernd Erfolg erzielt hat. Aber trotzdem dies längst bekannt genug ist, sind doch die meisten andern Fabriken nur zögernd nachgefolgt, und so manche hat sogar wegen anfänglicher Schwierigkeiten das Verfahren wieder aufgegeben. Heut liegt es schon wesentlich anders, und namentlich in Frankreich scheint dieses System jetzt das herrschende zu sein. Auch in Außig und in verschiedenen anderen deutschen und österreichischen Fabriken ist es längst eingebürgert und darf wirklich als

das richtige bezeichnet werden. In England scheint es bisher noch wenig Eingang gefunden zu haben.

Auch die zweite hier zu erwähnende Neuerung, der Betrieb der Kammern mit mechanischer Luftzuführung, verdankt ihre Erfindung Deutschen, nämlich den Freiburger Hütten, aber gerade Deutschland war in der Weiterentwicklung dieses Verfahrens bis auf die neueste Zeit sehr zurückgeblieben. Diese ist in erster Linie in Nordamerika geschehen und Ventilatorenbetrieb heut dort allgemein verbreitet; nächst dem am meisten in Frankreich, während die deutschen Fabriken erst in den letzten Jahren ernsthaft an diese Sache gehen, und die englischen darin wohl noch am meisten zurück sind. Darüber, wo man den Ventilator am besten anbringen soll, ob hinter dem Glover oder vor oder hinter dem Gay-Lussac, sind die Ansichten noch auseinandergehend. Ein großer Fortschritt scheint durch die jetzt gelungene Konstruktion von guten Steinzeug-Ventilatoren durch die Vereinigten Tonwarenwerke in Charlottenburg geschehen zu sein.

Überhaupt läßt es sich nicht leugnen, daß Frankreich, das Land, in dem das Bleikammerverfahren im vorigen Jahrhundert die meisten Verbesserungen erfahren hat, auch heut noch in vielen Stücken damit an der Spitze marschiert. Die großen französischen Fabriken haben es in der Ausnutzung des Kammerraumes alten Systemes so weit gebracht, daß man in Deutschland und England den Angaben darüber zuweilen mit einem gewissen, wenn auch unberechtigten Mißtrauen begegnet, weil man lange nicht so weit kommt, und dabei ist dort auch das Ausbringen und der Salpeterverbrauch vollständig auf der Höhe. Da ist also für andere auch in diesem Felde noch so manches zu lernen, was den Betrieb in den gewöhnlichen Kammern betrifft.

Andererseits muß man anerkennen, daß Deutschland in den kühneren Versuchen zu einer Reform des Bleikammerprozesses mindestens ebenso tatkräftig, wenn nicht tatkräftiger, wie die anderen Nationen, vorangeht, nicht ausgeschlossen Amerika. So haben hier z. B. schon mehrere Fabriken das Tangentialkammersystem von Th. Meyer ausgeführt, dem man eine gut durchdachte Konstruktionsidee nicht absprechen kann, obwohl die bisher bekannt gewordenen Resultate gegenüber denjenigen französischer Fabriken mit den alten Kammern noch zurückstehen. Freilich benutzten diese eben Wasserstaub und künstlichen Zug, was Th. Meyer bisher nicht getan hat. Auch Kühlschächte in den Kammern und dergl.

werden öfters angewendet. Die Reaktionszwischentürme, welche einen großen Teil des Kammerraumes vollständig ersparen, sind als „Plattentürme“ in allen Industrieländern schon vor vielen Jahren eingeführt worden und sind auch in verschiedenen anderen Konstruktionen (Röhrentürme, Kugeltürme, Kegeltürme u. s. w.), auch sonst, namentlich in Amerika, weit verbreitet, verursachen aber natürlich eine andere Art des Betriebes und der Beaufsichtigung als gewöhnliche Kammern und werden daher von manchen Praktikern noch immer etwa ebenso schief angesehen, wie es die Wasserstaubspeisung und der Ventilatorzug bis vor kurzer Zeit war. Daß ihr Prinzip ein wissenschaftlich begründetes ist, hat noch niemand geleugnet, und der wesentlichste ihnen gemachte Vorwurf, daß sie ein Zughindernis bilden, der theoretisch geradezu ein Vorzug ist, hat seine Bedeutung verloren, seitdem man selbst bei gewöhnlichen Kammern so vielfach zur mechanischen Zugbeförderung übergegangen ist.

Nach einer mir von den Vereinigten Tonwarenwerken in Charlottenburg übermittelten Zusammenstellung sind bis Ende März 1903 an Schwefelsäurefabriken 142 Türme mit 23 138 Platten abgeliefert worden<sup>2)</sup>, und zwar viele davon in den letzten Monaten als Nachbestellungen früherer Kunden. Das widerlegt denn doch recht gründlich die hier und da geäußerten Zweifel darüber, ob diese Türme sich praktisch bewährt hätten.

Ob man durch Reaktionstürme irgend welcher Art die Bleikammern völlig ersetzen könne, ist eine noch unentschiedene Frage. Der Theorie nach sollte dies möglich sein, aber die bisher in dieser Richtung gemachten praktischen Versuche haben keinen Erfolg gehabt. Augenscheinlich ist es besser, um nicht zu viel Lehrgeld zu zahlen, hier nur schrittweise vorzugehen.

Zahlreiche Einzelverbesserungen im Bau und der Ausstattung der Kammern, sowie des Glover- und Gay-Lussac-Turmes übergehe ich hier; ebenso die theoretischen Erörterungen über den Bleikammerprozeß, aus denen jedenfalls zwei Dinge klar hervorgegangen sind: erstens daß man mit der Zeichnung dieses Prozesses als eines katalytischen, die ja sehr gut begründet werden kann, keinerlei Gewinn für seine nähere Erkenntnis erzielt, sondern nach wie vor die Zwischenreaktionen studieren muß; zweitens, daß es noch an Daten fehlt, um eine wirk-

<sup>2)</sup> Die Zahl der Platten ist genau, diejenige der Türme nur annähernd angegeben.

lich brauchbare Theorie des Prozesses auf Grund der neueren Errungenschaften der physikalischen Chemie aufzustellen.

Die Reinigung der Pyrit-Schwefelsäure von Arsen ist durch den „Bierschrecken“ von 1891 in England in den Vordergrund der Erörterung getreten. Bekanntlich findet diese Reinigung durchgängig durch Ausfällung des Arsens als Sulfid statt. Wir dürfen aber nicht unterlassen zu erwähnen, daß die durch Kontaktverfahren erzeugte Säure bei richtiger Betriebsart von vornherein völlig frei von Arsen ist und in dieser Beziehung der Säure aus Rohschwefel durchaus gleich kommt.

Immer zahlreicher werden die Erfindungen für Konzentration der Schwefelsäure. Das ist eigentlich auffällig, angesichts der großartigen Entwicklung der Kontaktverfahren, wonach doch die konzentrierte Schwefelsäure billiger als nach dem Kammerverfahren herzustellen ist. Augenscheinlich glauben doch viele noch nicht an eine baldige Verdrängung der Bleikammern selbst für diesen Zweck, wenigstens nicht unter allen Umständen, die von Fall zu Fall sehr verschieden sind und in der Tat bald die eine, bald die andere Form vorteilhafter erscheinen lassen — abgesehen davon, daß auch für einen und denselben Fall die Kalkulationen je nach der Seite, von der sie angestellt werden, stark voneinander abweichen. Wir werden wohl noch einige Jahre abwarten müssen, ehe sich diese Verhältnisse abgeklärt haben.

Eine bunte Reihe von Konzentrationsapparaten ist es fürwahr, die man nicht nur auf dem Papier sondern wirklich in Arbeit stehend sieht. Vielfach finden sich in England noch Glasretorten, daneben hier und in Frankreich häufig Becher- und Schalenapparate, die aus Porzellan oder Steingut angefertigt werden, und bei denen die völlige Kondensation der nebelartig fortgerissenen Säureteilchen noch Schwierigkeiten macht. Vielfach bestehen natürlich Platinkessel sehr verschiedener Formen, neuerdings fast immer nach der von Heraeus eingeführten Art dauerhaft mit Gold gefüttert; trotz des hohen Platinpreises und aller übrigen erschwerenden Umstände werden augenscheinlich immer noch neue Apparate der Art gebaut. Wo die Säure Krusten absetzt und auch in anderen Fällen, namentlich wo es nicht auf größte Reinheit der Säure ankommt, wendet man Gußeisenretorten verschiedener Form an; ist ja Gußeisen für hochkonzentrierte Säuren so zu sagen ein Edelmetall. Ganz besonderen Erfolg hat in den letzten Jahren der auf Oberflächenver-

dampfung beruhende Apparat von L. Kessler erfahren, dessen greiser Erfinder nicht auf seinen wohlverdienten Lorbeeren ausruht, sondern wiederum eine neue Form des Ofens, die er „Radiator“ nennt, konstruiert hat. Die mir bekannt gewordenen Kessler-Öfen arbeiten nicht nur durchaus glatt und reinlich und mit sehr wenig Brennmaterial, sondern liefern auch eine völlig klare Säure und verdichten dabei durch einen Apparat von genialer Einfachheit die sonst so lästigen Säurenebel vollständig. Das Neueste auf diesem Gebiete ist die Zannersche Pfanne, welche im Gaskanal der Kiesöfen aufgestellt ist und die Säure ohne alles Brennmaterial konzentriert.

Die Darstellung des Monohydrats durch das Ausfrierverfahren ist seit kurzem als nicht mehr rentabel eingestellt worden; das ist das erste definitive Opfer der Revolution, welche die Kontaktverfahren in ihrer neuen Gestaltung in der Schwefelsäureindustrie verursacht haben.

Ich komme nun zu dem weitaus interessantesten Teile meiner Aufgabe, nämlich den Kontaktverfahren, und werde gewiß viele meiner Hörer enttäuschen, wenn ich mich gerade hier äußerst kurz fasse und nur allgemeine Bemerkungen mache, statt auf einzelnes einzugehen. Dazu zwingt mich in erster Linie die mir gesteckte Zeitgrenze, die ich weit überschreiten müßte, wollte ich dem Gegenstande auch nur einigermaßen gerecht werden. Ich kann daher nur auf die dritte Auflage meines Buches über Schwefelsäure verweisen, worin ich die historische Entwicklung und den gegenwärtigen Stand der Kontaktverfahren, zum Teil auf Grund von dort zum ersten Male veröffentlichten Dokumenten, beschreibe.

Über drei Dinge herrscht ja kein Zweifel: daß die Erfindung des ersten Kontaktverfahrens für Synthese von Schwefelsäureanhydrid im Jahre 1831 durch Peregrine Phillips geschehen ist; daß im Jahre 1875 Clemens Winkler durch seine weltberühmte, epochemachende Veröffentlichung den Anstoß zur wirklichen Übertragung dieses Verfahrens für die Fabrikation von rauchender Schwefelsäure in die Praxis gegeben hat, und daß Knietsch durch seine geniale theoretische und praktische Durcharbeitung des Platinkontaktverfahrens es zum ersten Male in ein quantitatives verwandelt hat, das auch für die Fabrikation von gewöhnlicher Schwefelsäure bis zu einem gewissen Grade den Bleikammerprozeß schon verdrängt hat und den Anspruch erheben darf, dies künftig noch in viel weiterem Umfange als bisher zu tun. Die vielen anderen, die auf diesem Gebiete

gearbeitet und auch zum Teil schöne Erfolge davongetragen haben, muß ich mir versagen, hier zu nennen, so ungern ich dies tue.

Ebenso ist es mir unmöglich, auf eine Beschreibung der einzelnen Verfahren, die ja größtenteils mit Platin, zum Teil aber auch mit Eisenoxyd und anderen Kontaksubstanzen arbeiten, einzugehen; noch viel weniger auf eine Erörterung darüber, welche Vorzüge das eine oder andere derselben beansprucht. Ich wäre dabei ohnehin durchgängig auf die Angaben der Interessenten angewiesen, die in dem mir vergönnten Raume auch nicht entfernt genügend wiedergegeben werden könnten; ein ganz kurzer Auszug daraus würde aber vieles leicht in einem schiefen Lichte erscheinen lassen. So viel steht ja fest, daß mehrere der patentierten Verfahren im größten Maßstabe, und alle zusammen schon in einer erstaunlich großen Zahl von Fabriken im Betriebe sind. Nicht nur, wie selbstverständlich, wird heute sämtliche rauchende Schwefelsäure auf diesem Wege hergestellt, sondern auch gewaltige Mengen konzentrierter gewöhnlicher Säure. Wie schon gesagt, ist die Fabrikation des Monohydrats durch Ausfrieren dem neuen Verfahren erlegen, und auch die altehrwürdige böhmische Vitriolsteinmethode hat vor etwa zwei Jahren dieses Schicksal geteilt. Die größte Schwefelsäurefabrik der Welt, die Badische Anilin- und Sodafabrik, baut schon seit mehreren Jahren überhaupt keine Kammer mehr, errichtete vielmehr an deren Stelle Apparate nach ihrem Kontaktverfahren und fabriziert auch ihren Bedarf an Kammer-säure nach demselben. Mehrere andere große Fabriken sind schon jetzt in derselben Lage oder werden es in absehbarer Zeit sein. Verschiedene neue Fabriken sind von vornherein auf das Kontaktverfahren eingerichtet worden, und namentlich sind es die Sprengstofffabriken, welche wegen der leichten Regenerierung ihrer Nitriersäure diese Verfahren vorziehen. Dies bezieht sich, wie schon früher bemerkt, auf konzentrierte Säure. Wie weit dieser Prozeß der Verdrängung des Bleikammerverfahrens sich ausdehnen, und an welchem Punkte sich eventuell ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Klassen von Verfahren herstellen wird, das entzieht sich naturgemäß heute noch der Beurteilung. Sicher aber haben wir nach einem Vierteljahrhundert des Herumtastens nach dieser oder jener Richtung seit wenigen Jahren endgültig eine gewaltige und vorher kaum gezählte Bereicherung der Methoden zur Darstellung des wichtigsten Ausgangsmaterials der chemischen Industrie gewonnen, die mit der Umwälzung aller Verhältnisse auf dem

benachbarten Gebiete der Sodafabrikation durch das Ammoniaksoдавverfahren in Parallele zu stellen ist.

Es wird schließlich von Interesse sein, die quantitative Entwicklung der Schwefelsäurefabrikation in den verschiedenen Ländern zu verfolgen. Es wäre freilich verfehlt, dies an der Hand der gewöhnlichen statistischen Angaben, seien es amtliche oder andere, zu versuchen, denn die fast sprichwörtliche Unsicherheit solcher Angaben zeigt sich kaum irgendwo mehr als auf dem vorliegenden Felde, wo man in den meisten Fällen keine Ahnung davon hat, wie viel von der in den Listen angeführten Säure Kammer-säure oder Säure von beliebig höherer Stärke ist; ferner wie viel aus den verschiedenen Klassen von Rohmaterialien gewonnen worden ist, und endlich ob die in den Fabriken gleich auf andere Produkte weiterverarbeitete Säure mit einbegriffen ist oder nicht. Mustergültig in dieser Beziehung sind die in längeren Zeiträumen erfolgten Berechnungen des verstorbenen Dr. Robert Hasenclever, der alles auf die einzig rationelle Basis, nämlich Schwefelsäure von 100 Proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zurückführte. Annähernd dem Ideal entsprechend ist die Behandlung in dem Census-Bulletin der Vereinigten Staaten für 1900; ganz unzureichend diejenige der deutschen amtlichen Statistik und durch vollkommene Abwesenheit glänzend diejenige von England und der meisten andern Länder. Will man doch zu einem einigermaßen brauchbaren Resultat gelangen, so muß man sich an die, im ganzen zuverlässige Statistik der Produktion, Einfuhr und Ausfuhr der Ausgangsmaterialien halten, stößt aber hier wieder auf die Schwierigkeit, daß es recht schwer zu beurteilen ist, wie viel von diesen Materialien auf Schwefelsäure, wie viel auf Sulfitcellulose und anderes verarbeitet worden ist. Angesichts dessen können auch die folgenden, von mir für mein Handbuch angestellten Berechnungen nur bedingte Gültigkeit, aber immerhin eine größere Annäherung an die Richtigkeit als die amtlichen Zahlen beanspruchen. Sie bedeuten alle wirkliche Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in der Form von Säuren aller Stärken.

Großbritannien steht noch immer an der Spitze mit 992 400 tons Säure aus Kiesen und etwa 100 000 tons aus Schwefel, Gasreinigungsmasse und Ammoniumsulfat, im Jahre 1900. Zwanzig Jahre früher wurden 771 770 tons Kies-Säure und ungefähr 100 000 tons aus anderen Quellen fabriziert, also beträgt der Zuwachs seither ca. 25 Proz.

Dann kommt Amerika, wo 1900 schon 863 282 tons Säure aus Kies und Schwefel

und etwa 75 000 tons aus Blende etc. gemacht wurde. Das bedeutet seit 10 Jahren gerade eine Verdoppelung, und man muß annehmen, daß die Vereinigten Staaten auch auf diesem Gebiete ihr Mutterland in Bälde überholt haben werden.

Aber auch Deutschland ist schon auf dem Wege hierzu. Für 1882 veranschlagte Hasenclever die hier gewonnene Schwefelsäure (als  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) auf 279 356 tons; für 1898 auf 659 554 tons; für 1901 berechne ich 878 000 tons. Dann kommt Frankreich, wo 1899 492 000 tons  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dargestellt wurde; Italien und Österreich mit je ungefähr 200 000 tons, Belgien mit 164 000 tons, Rußland mit 125 000 tons, Japan mit ca. 50 000 tons. Die Produktionsziffern der übrigen Länder, von denen wohl nur noch Spanien und die drei skandinavischen Länder mit größeren Zahlen in Betracht kommen, lassen sich nicht einmal annähernd schätzen. Ich sehe daher davon ab, eine Zahl zu nennen, welche die Gesamtproduktion von Schwefelsäure auf der Erde bezeichnen soll. Fraglos überragt diese Produktion der Menge nach weitaus alle übrigen chemischen Industrien. Daß die Schwefelsäure-Industrie aber auch in Bezug auf ihre stete Fortentwicklung in technischer Beziehung keiner andern nachsteht, das werden Ihnen die hier gegebenen kurzen Mitteilungen wohl erwiesen haben.

### Die fraktionierte Verbrennung von Gasen mittels Palladiumasbest.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium  
der Kgl. Bergakademie Freiberg i. S.)

Von O. Brunck.

Vor einiger Zeit veröffentlichte K. Charitschkow im Journal der russ. phys. chem. Gesellschaft zwei Abhandlungen<sup>1)</sup> über die fraktionierte Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Isopentan und Methan mittels Palladiumasbest nach der Methode von Cl. Winkler. Praktische Bedeutung kommt nur der Bestimmung von Wasserstoff bei Gegenwart von Methan auf dem Wege der fraktionierten Verbrennung zu, da Kohlenoxyd leicht durch Absorption mit Kupferchlorür entfernt werden kann und Isopentan doch nur höchst selten Gegenstand der technischen Gasanalyse sein dürfte. Für diesen Zweck allein ist auch die Methode von Cl. Winkler empfohlen worden, während er für andere brennbare Gase nur die Möglichkeit ihrer

quantitativen Bestimmung durch Verbrennung mittels erhitzten Palladiumasbestes angedeutet hat. Ich werde mich daher in der Folge ausschließlich mit demjenigen Teile der Arbeit Charitschkows befassen, der von dem Verhalten eines Gemisches von Wasserstoff und Methan gegen erhitzten Palladiumasbest handelt.

Auf Grund seiner Versuche kommt der russische Forscher zu dem Resultate, daß die Methode von Winkler zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffs neben Methan unbrauchbar sei, da infolge der bedeutenden Verbrennungswärme des Wasserstoffs die Temperatur des Palladiumasbestes, auch wenn dieser vorher nur auf die zur Verbrennung des Wasserstoffs genügende Temperatur von  $90^\circ$  erhitzt worden war, so hoch steige, daß stets eine beträchtliche Menge des Methans mitverbrenne. Diese Erklärung, so plausibel sie auf den ersten Blick dem mit der Methode nicht näher Vertrauten erscheinen mag, überraschte mich aufs höchste, da sie im strikten Gegensatze zu den Erfahrungen stand, die ich im Laufe von etwa 10 Jahren bei zahllosen Gasanalysen mit der Methode gemacht hatte. Ich hielt es daher für geboten, die Versuche Charitschkows und die von ihm daraus gezogenen Schlußfolgerungen einer eingehenden Nachprüfung zu unterziehen.

Bei Durchsicht der Originalabhandlung, die mir anfangs nur im Auszuge<sup>2)</sup> bekannt geworden war, ersah ich, daß jener Forscher zu seinem Urteile über die Brauchbarkeit der Winklerschen Methode auf Grund von zwei Versuchen gekommen war, die unter ganz andern als den von ihrem Urheber vorgeschriebenen Bedingungen ausgeführt waren. Eine Abweichung prinzipieller Natur besteht in der Anwendung von reinem Sauerstoff zur Verbrennung an Stelle von Luft. Hierbei ist es, wie ich aus eigener Erfahrung bestätigen kann, allerdings unmöglich, ein teilweises Mitverbrennen des Methans hintan zu halten. Selbst bei langsamem Überleiten der mit Sauerstoff gemengten brennbaren Gase über ganz schwach erhitzten Palladiumasbest gerät dieser in helle Rotglut, so daß die Entzündungstemperatur des Methans leicht erreicht werden kann, die für das reine Gas bei  $740^\circ$  liegt. Tatsächlich enthielt der verbliebene Gasrest stets beträchtliche Mengen von Kohlendioxyd. Bei Abwesenheit von Wasserstoff findet hingegen nicht die geringste Volumabnahme statt, wenn man Methan mit reinem Sauerstoff im stöchiometrischen Verhältnisse gemischt über schwach erhitzten Palladiumasbest leitet. Schienen hierdurch

<sup>1)</sup> Journ. phys. chem. Ges. 34, 461 und 710, 1902.

<sup>2)</sup> Chem. Zentralblatt 1903, I, 195.