

## Mittheilungen.

**537. Robert Hasenclever: Die Entwicklung der Sodafabrication und der damit in Zusammenhang stehenden Industriezweige in den letzten 25 Jahren.**

(Vortrag, gehalten in der Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin am 25. Februar 1895.)

Ueber die Fortschritte der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehntes hat der verstorbene Professor Dr. A. W. Hofmann im Vereine mit Freunden und Fachgenossen bei Gelegenheit der Wiener Weltausstellung im Jahre 1873 einen eingehenden Bericht<sup>1)</sup> erstattet. Damals schrieb über die Sodafabrication Prof. Landolt, über die Condensation saurer Gase Dr. Angus Smith, über Chlor Dr. Ernst Mylius, über die Schwefelregeneration aus Sodarückständen Dr. Tiemann und über die Schwefelsäure-Fabrication Robert Hasenclever; die genannten Arbeiten nehme ich als Ausgangspunkt für meinen Bericht über die Entwicklung der Sodafabrication und der damit im Zusammenhang stehenden Industriezweige in den letzten 25 Jahren.

Diese Periode beginnt mit der Entwicklung der Ammoniak-Soda-Fabrication, reicht bis zum Anfang der Herstellung von Soda auf elektrolytischem Wege und ist als eine überaus wichtige zu bezeichnen. Die Fortschritte der einzelnen Jahre sind am vollständigsten in dem (früheren Wagner'schen, jetzt) Fischer'schen Jahresbericht enthalten, während man über die einzelnen Fabricationen im Zusammenhang in Lunge's Handbuch der Soda-Industrie reichste Belehrung findet.

### Schwefelsäure-Fabrication.

Was zunächst die Schwefelsäurefabrication betrifft, so bildet der Schwefelkies immer noch das Hauptrohmaterial für die Fabrication derselben. Die Production des deutschen Kieses ist ziemlich constant geblieben, während spanischer Kies immer mehr und mehr eingeführt wird.

Der deutsche Kies, welcher zinkblendehaltig ist, wird nach der Röstung neuerdings extrahirt, um das Zink auf elektrolytischem Wege zu gewinnen, während der kupferhaltige spanische Kies nach der ersten Röstung für die Schwefelsäure-Fabrication mit Kochsalz gemahlen und einer chlorirenden Röstung unterworfen wird. Entweder

<sup>1)</sup> Wiener Ausstellungsbericht 1874, S. 167. Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingenieure 1870, S. 705, Bd. 14; 1872, S. 505, Bd. 16; 1886, S. 83. — Dingler's polytechn. 1876, Bd. 3, S. 274; 1878, Bd. 1, S. 70. Wagner's Jahresbericht 1873, S. 229; 1881, S. 173. Fischer's Jahresbericht 1886, S. 257.

verkaufen die Grubenbesitzer nur den Schwefel im Erz und erhalten die ausgebrannten Kiese zurück, oder die chemischen Fabriken kaufen die spanischen Erze und vereinigen sich, um an Centralstellen für gemeinschaftliche Rechnung Kupferhütten zu betreiben. So verarbeitet man die Rückstände der Schwefelkiesröstung von 9 Fabriken in Duisburg, in Hamburg und in Oberschlesien und gewinnt pro Tonne Rio Tinto Kiese 610 kg Eisenerze, 34 kg Kupfer, sowie  $29\frac{1}{2}$  g Silber und  $\frac{1}{10}$  g Gold. Da der Verkauf solcher Eisenerze neuerdings Schwierigkeiten verursacht, ist die Duisburger Kupferhütte dazu übergegangen, eigene Hochöfen zu bauen und zu betreiben.

Neben der Verarbeitung von Schwefelkies hat sich auch die Anwendung von Zinkblende zur Schwefelsäure-Fabrication in den letzten 20 Jahren weiter entwickelt. Es ist das Verdienst der Chemischen Fabrik Rhenania, diese Frage zuerst aufgegriffen, durchgeführt und gelöst zu haben.

Es wurde eine ganze Reihe von Oefen construirt und durchprobirt, bevor es gelang die Zinkblende soweit abzurösten, wie es der Hüttenbetrieb erfordert, und gleichzeitig für den Bleikammerprocess geeignete Gase zu erzielen. Die Entwicklung dieser Fabrication findet sich in der Litteratur ausführlich beschrieben, sodass es unnöthig erscheint, hier auf Einzelheiten einzugehen. Ich verweise auf die Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure und auf die Berichte der »Zeitschrift für chemische Industrie«<sup>1)</sup>.

Die Constructionen der Bleikammern sind seit den letzten 25 Jahren viel rationeller geworden. Während früher die Ausführungen ausschliesslich nach den Angaben von Chemikern erfolgten, einzelne Holztheile zu schwach, andere viel zu stark gewählt waren, zieht man jetzt den Ingenieur zu Rathe, der die Hölzer auf ihre Tragfähigkeit und Belastung vorher berechnet. Die Luftpumpen zum Heben der Säuren sind besser geworden, und neue Anlagen von Schwefelsäurefabriken, bei welchen der Ingenieur, Maschinenbauer und Chemiker zusammen wirkten, machen einen vorzüglichen Eindruck.

Was den chemischen Process für die Schwefelsäure-Fabrication betrifft, so ist derselbe von verschiedenen Gelehrten und Fachleuten erforscht worden, so vor allen von Lunge (zum Theil mit Naef), dann von Hurter, Schertel, Sorel, Raschig und Andern<sup>2)</sup>.

Durch das von Lunge erfundene Nitrometer, seine Modification der Chamäleon-Titrirung etc.<sup>3)</sup> sind die Analysen der für den Schwefelsäureprocess nutzbaren complicirten Stickstoffverbindungen wesentlich gefördert worden.

<sup>1)</sup> Chem. Ind. 1884, S. 80 ff. <sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 436.

<sup>3)</sup> Lunge: Lunge's Handbuch, 2. Aufl. Bd. 1, S. 135 und 558. Chem. Ind. 1884, S. 5. Diese Berichte 14, 2196; 15, 488; 18, 1384; 21, 67.

Während man sich früher vorstellte, dass sich die Schwefelsäure durch Oxydation der schwefligen Säure und gleichzeitige Reduction nitroser Gase bildete, dann die reduzirten Gase wieder oxydiert würden, um von Neuem zur Bildung von Schwefelsäure zu dienen, stellte zuerst Lunge auf Grund eingehender Beobachtungen und wissenschaftlicher Untersuchungen die Bildung von Schwefelsäure als Condensationsvorgang von salpetriger und schwefliger Säure hin. Er nimmt die Nitrosylschwefelsäure:



im normalen Bleikammerbetrieb als intermediäres Condensationsproduct an, während Raschig die Dihydroxylaminsulfonsäure



annahm.

Die Existenz der letzteren Verbindung wurde jedoch nicht nachgewiesen, während die Nitrosylschwefelsäure zwar nur ausnahmsweise im festem Zustande, aber unter allen Umständen aufgelöst in nebel-förmiger Schwefelsäure in den Bleikammern in grosser Menge vorkommt und vorkommen muss, wenn ein geregelter Betrieb stattfinden soll. Wenn man die Möglichkeit des Vorhandenseins der verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffes in der Bleikammer neben Wasserdampf und schwefliger Säure in Betracht zieht, so kann man noch eine grosse Reihe von Reactionen aufstellen. Es fragt sich aber, ob man nicht häufig möglicherweise auftretende Nebenreactionen mit denjenigen verwechselt, welche die Bildung von Schwefelsäure hauptsächlich bewirken.

Nach der von Lunge aufgestellten Theorie, welche von Sorel u. A. bestätigt und erweitert worden ist, bildet sich die Nitrosylschwefelsäure als Lösung in folgender Gleichung:



Diese Lösung, »Nitrose«, ist aber nur bei gewissen Concentrationen und Temperaturen beständig. Wenn sie mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zusammenkommt, so entsteht daraus Schwefelsäure und salpetrige Säure nach der Gleichung:




---

Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 661; 1890, S. 447. Dingler's polytechn. Journ. 1879, Bd. III, S. 63, 155 und 285.

Harter, Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, S. 52. Wagner's Jahresbericht 1892, S. 240.

Schertel, Chem. Ind. 1891, S. 249.

Sorel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 271.

Raschig, Ann. d. Chem. 241, S. 161 u. ff.

Die salpetrige Säure wird also wieder in Freiheit gesetzt, wobei sie allerdings ganz oder theilweise in  $H_2O$ ,  $NO$  und  $NO_2$  zerfällt, aber stets aus diesen Bestandtheilen wieder zusammentritt, wenn sie auf einen damit reactionsfähigen Körper trifft. Die eigentliche Schwefelsäurebildung beruht also darauf, dass die in den Kammern in Form von feinen Nebeltröpfchen schwebende »Nitrose« mit flüssigem Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zusammentrifft. Dieses Zusammentreffen wird in dem weiten Kammerraume nur ganz allmählich eintreten, wird aber durch den Stoss an festen Flächen, durch gute Durchmischung der Gase etc. sehr beschleunigt. Zugleich muss auch die bei der Reaction frei werdende Wärme immer weggeführt werden, weil sonst die Gleichung (1) nicht in genügendem Maasse auftritt, und für die Gleichung (2) das nötige flüssige Wasser fehlt.

Auf Grund seiner Forschungen schlägt Lunge vor, anstatt in Bleikammern die Schwefelsäure zu fabriciren, zum Theil Thonthürme einzuführen, welche mit durchlöcherten Platten ausgesetzt sind. Unterstützt wird die Ausführung solcher Vorschläge durch die Fortschritte, welche die Herstellung von Thonwaaren in den letzten 20 Jahren gemacht hat. Leider kann über die Betriebsresultate der Schwefelsäurefabrikation in Thonthürmen noch nichts Abschliessendes berichtet werden, und sei hier auf die bisher in der Literatur erschienenen Berichte verwiesen<sup>1)</sup>.

Was die Concentration von Kammersäure auf 60° betrifft, so sind die hierzu in Betrieb befindlichen Apparate nicht wesentlich verbessert worden. Ein grosser Theil der Kammersäure wird im Gloverthurme concentrirt. Die längst bekannten Apparate für das Eindampfen der Schwefelsäure, bestehend aus Bleipfannen, die auf eisernen Platten stehen und von unten geheizt werden, sind auch jetzt noch vielfach in Gebrauch. Wo es sich um Eindampfen grosser Massen von Schwefelsäure handelt, werden Abdampföfen mit oberschlägigem Feuer verwandt. Endlich concentrirt man auch noch mit Hülfe von Wasserdampf, der indirect zugeführt wird.

Die Concentration auf 66° Baumé ist insofern verbessert worden, als es gelungen ist, die Leistungsfähigkeit der Apparate zu erhöhen und den Verschleiss derselben zu vermindern. In England sind noch vielfach Glas-, auf dem Continent meist Platin-Gefässe in Anwendung. Letztere sind besonders dadurch leistungsfähiger gemacht worden, dass man mit ganz dünnen Säureschichten arbeitet; so in dem Apparate nach Prentice<sup>2)</sup>, der ausserdem gewellten Boden besitzt, nach

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 385 und 1895, S. 407. Chem. Ztg. 1896, No. 4.

<sup>2)</sup> Dingler's polytechn. Journ. 1876, Bd. III, S. 542. Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. I, S. 634.

Delplace<sup>1)</sup> (charakterisiert durch langgezogene Form), sowie nach Faure und Kessler<sup>2)</sup>, bei dem dadurch Platin gespart wird, dass er einen aus Blei hergestellten Hut besitzt.

Eine wesentliche Verringerung des Apparateverschleisses ist durch Heraeus<sup>3)</sup> dadurch erzielt worden, dass das Platinblech auf der von der Säure berührten Seite mit einer fest anhaftenden Goldschicht überzogen wird. Das Gold wird etwa  $1/5$  bis  $1/10$  weniger abgenutzt als Platin unter gleichen Umständen, was besonders bei der Erzungung hochprozentiger Säure stark ins Gewicht fällt.

Ausser Glas und Platin wird auch vereinzelt Gusseisen (besonders von Scheurer-Kestner<sup>4)</sup> verwandt, und ist ausserdem von L. Kessler<sup>5)</sup> ein neues Princip für das Concentriren dadurch eingeführt worden, dass man heisse Luft in die Säure bläst, welche in diesem Falle durch einen besonders construirten Apparat aus säurefestem Stein fliessst.

Nach Lunge's<sup>6)</sup> deutschem Patent No. 24402 ist es auch gelungen, durch Krystallisiren in der Kälte aus 66° Säure, von mindestens 97 pCt. Monohydrat, reines Monohydrat zu gewinnen. Man kühlte hierzu mittels einer Eismaschine Chlorcalciumlauge auf etwa — 20° C. ab und tauchte in diese Lauge Gefrierzellen ein, welche die 66° Säure enthalten, wodurch  $H_2SO_4$  in Krystallen ausgeschieden wird, und schwächere 66° Säure als Mutterlauge zurückbleibt.

Ferner sind erhebliche Fortschritte gemacht worden in der Herstellung von Schwefelsäureanhydrid, welches vor 20 Jahren noch ausschliesslich von der böhmischen Firma Joh. David Starck geliefert und mit 2 bis 3 Mark pro Kilo berechnet wurde. Den Hauptanstoss zur Beseitigung des von jener Firma besessenen Monopols gab Clemens Winkler<sup>7)</sup> durch eine im Jahre 1875 erschienene Arbeit, in der er ein Verfahren angab, Schwefelsäureanhydrid direct aus Schwefigsäure und Sauerstoff durch Contactwirkung zu erzeugen. Als Contactsubstanz empfahl er platinirten Asbest<sup>8)</sup> und als Mittel zur

<sup>1)</sup> Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. I, S. 636.

<sup>2)</sup> Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. I, S. 648.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 63591. Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. I, S. 662. Chem. Ind. 1892, S. 71.

<sup>4)</sup> Bulletin Soc. ind. Mulhouse 1892, S. 348. Chem. Ind. 1892, S. 70. D. R.-P. 61331, Französ. Patent No. 211076 von 1891. Lunge's Handbuch 2 Aufl., Bd. I, S. 667.

<sup>5)</sup> Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. I, S. 675. Chem. Ind. 1892, S. 71. Engl. Patent No. 19215 von 1891.

<sup>6)</sup> Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. I, S. 681.

<sup>7)</sup> Dingler's polytechn. Journ. 1875, Bd. IV, S. 128; Wagner's Jahresb. 1875, S. 296.

<sup>8)</sup> D. R.-P. 4566.

Erzeugung des richtigen Gasgemenges von Schwefigsäure und Sauerstoff die Zerlegung von gewöhnlicher englischer Schwefelsäure in starker Glühbitze mit nachfolgender Beseitigung des Wasserdampfes. Letzterer Theil der Erfindung wurde wegen zu grosser Schwierigkeiten in der praktischen Ausführung aufgegeben, und an manchen Orten dafür der einfachere Weg gewählt, direct Kiesofengase über die Contactsubstanz zu leiten, was allerdings einen geringeren Procentsatz von Vereinigung bedingte. Letzterer Uebelstand wurde durch das Verfahren von Schröder und Hänisch (D. P. 42215) beseitigt, bei dem zuerst Schwefigsäure aus Rüstgasen mit Wasser absorbirt und durch Erwärmen ein Gemisch dieser Schwefigsäure mit Luft unter höherem Druck über die glühende Contactsubstanz geleitet wird.

Die Verwendung von Sauerstoff zur Mischung mit reiner Schwefigsäure würde den letzten Schritt in dieser Entwickelungsreihe bedeuten, wenn es erst gelänge, Sauerstoff genügend billig herzustellen. Die nach anderer Richtung gemachten Versuche, Schwefelsäureanhydrid zu erzeugen, sind nur insofern nicht ohne Erfolg geblieben, als sie von der Zersetzung gewisser Sulfate ausgingen, welche in höherer Temperatur Schwefelsäureanhydrid entwickeln; so hat sich besonders Wolters<sup>1)</sup> bemüht, Anhydrid herzustellen.

#### Sulfatfabrication.

Was die Sulfatfabrication betrifft, so ist dabei zu erwähnen, dass die Handöfen vielfach durch mechanische ersetzt worden sind, und zwar sowohl durch den Jones-Ofen<sup>2)</sup>, als die Construction von Mactear<sup>3)</sup>. Beide Apparate sind in der Literatur mehrfach erwähnt, und finden sich die betreffenden Zeichnungen mit Beschreibung so vollständig in Lunge's Handbuch, dass ich mich darauf beschränke, auf diese Arbeit zu verweisen.

Die Sulfatfabrication nach Hargreaves<sup>4)</sup> hat im Allgemeinen keine grosse Verbreitung gefunden. Anstatt zuerst Schwefelsäure zu fabriciren und mit dieser Chlornatrium zu zersetzen, lässt man nach Hargreaves schweflige Säure, Wasserdampf und Luft auf Kochsalz in eisernen Cylindern einwirken, wobei ebenfalls Sulfat und Salzsäure entsteht. In England ist der Hargreaves-Process mehrfach in Betrieb, in Frankreich bei Marseille und in Hautmont, in Oesterreich

<sup>1)</sup> Lunge's Handbuch, II. Aufl., Bd. I, S. 779; D. R.-P. 3110, 6091, 12295, 15639.

<sup>2)</sup> Dingler's polytechn. Journ. 1876, Bd. I, S. 232; Lunge's Handbuch, II. Aufl., Bd. II, S. 180.

<sup>3)</sup> Lunge's Handbuch, II. Aufl., Bd. II, S. 184.

<sup>4)</sup> Lunge's Handbuch, II. Aufl., Bd. II, S. 203; Dingler's polytechn. Journ. 1876, Bd. I, S. 200.

gar nicht, während er in Deutschland von der Chemischen Fabrik Rbenania in Stolberg und in Rheinau ausgeführt worden ist. Diese Fabrikationsweise gewährt den Vortheil, dass sie weniger Reparaturen verursacht, als die Herstellung in Bleikammern und Sulfatöfen. In der Anlage ist sie indessen gerade so kostspielig, wie die getrennte Fabrication, und bringt den Nachtheil mit sich, dass eine Einschränkung des Betriebes nicht möglich ist. Man ist gezwungen, bestimmte Mengen Sulfat herzustellen, auch wenn man lieber weniger fabriciren und statt dessen beispielsweise Schwefelsäure verkaufen wollte.

#### Salzsäure und Chlor.

Bei der mit der Sulfatfabrication zusammenhängenden Gewinnung von Salzsäure ist die Condensation verbessert worden. Hier haben sich die Lunge-Rohrmann'schen Plattenthürme<sup>1)</sup> (ebenso wie bei der Salpetersäurefabrication) vorzüglich bewährt. Seit mehreren Jahren hat man gute Pumpen, sowie automatisch wirkende Druck-cylinder construirt, um Salzsäure zu beben, und finden solche sowohl bei der Condensation (zum Heben schwacher Salzsäure) als bei den Versendungen zum Füllen von Topfwagen vielfach Anwendung.

In dem Maasse, als die Fabrication der Ammoniaksoda an Ausdehnung gewonnen hat, erhielt die Salzsäure einen höheren Werth, während sie bekanntlich früher als schädliches Nebenproduct vielfach zu Vegetationsschäden Veranlassung gab.

In England, wo man bisher mehr Salz zur Leblanc'schen Soda-fabrikation als zur Herstellung von Ammoniaksoda branchte, also noch relativ viel Salzsäure producire, ist der Verkaufspreis für Salzsäure nicht so sehr gestiegen, als beispielsweise in Frankreich. In Deutschland ist der Erlös für Salzsäure nur ein mässiger geblieben, weil durch Zersetzung des Chlorkaliums zur Darstellung von Potasche Salzsäure gewonnen, auch aus Chlormagnesium solche in Stassfurt hergestellt wird, und in der Zuckerindustrie der Gebrauch von Salzsäure nahezu in Wegfall gekommen ist.

Auch gewisse Fabricationen, wie die Schwefelregeneration aus Sodarückständen und die Verarbeitung von Thomasschlacke auf präcipitirten, phosphorsaurem Kalk, hat man des hoben Salzsäurepreises wegen meist einstellen müssen. Endlich hat der Verbrauch von Salzsäure auch nachgelassen, weil man dieselbe durch die billigere Schwefelsäure vielfach ersetzt hat, sowie durch schweflige Säure (z. B. bei der Extraction der Knochen für die Fabrication von Leim).

Wo der Verkauf erheblicher Mengen von Salzsäure als solcher möglich war, wie in Frankreich und Deutschland, bat sich im Gegen-

<sup>1)</sup> Lunge's Handbuch, II. Aufl., Bd. II, S. 330, 791 u. Bd. III, 691.

satz zu England das Deacon-Verfahren<sup>1)</sup> der Chlorbereitung mehr Eingang verschafft. In England wurde bis vor wenigen Jahren meistentheils nach Weldon<sup>2)</sup> gearbeitet, weil bei der jährlichen Zersetzung von 700 000 t Salz in Sulfat hinreichende Mengen Salzsäure zur Verfügung standen.

Neuerdings hat sich mit der Zunahme der Ammoniakfabrikation auch dort das Deacon'sche Verfahren ausgedehnt. Bekanntlich entstand dieses Verfahren der Chlorkalkbereitung wenige Jahre nach dem Weldon'schen, ohne jedoch eine rasche Verbreitung zu finden. Vielfach war Ueberfluss an Salzsäure vorhanden und lag kein Grund vor, den complicirten Process (nach Deacon) statt des eben erst errichteten einfacheren (nach Weldon) einzuführen. Auch die Schwierigkeit, mit verdünntem Chlor starken Chlorkalk zu machen, und die dadurch bedingte kostspielige Anlage von grossen Chlorkalk-Kammern erschweren die Einführung des Deacon'schen Verfahrens. Man hielt auch deshalb den Process für weniger vortheilhaft, weil in der Fabrik von Gaskell, Deacon & Co. in Widnes neben dem Betrieb nach der eigenen Erfindung erhebliche Mengen Chlorkalk nach Weldon hergestellt wurden. Der gleichzeitige Betrieb nach beiden Verfahren war indess früher ganz begreiflich und wohl begründet. Beim Deacon-Process ist die Zersetzung der Salzsäure eine unvollständige, und neben Wasser und Chlor ist Chlorwasserstoff noch in erheblichen Mengen in den Gasen, welche den Zersetzer verlassen, enthalten. Der zu wässriger Salzsäure condensirte Chlorwasserstoff wurde so lange für den Weldon-Process benutzt, bis die Zweckmässigkeit des von der Rhenania<sup>3)</sup> zuerst eingeführten Verfahrens, wässrige Salzsäure mit Schwefelsäure zu entgasen, anerkannt und auch in England eingeführt wurde. Diese Zersetzung beruhte auf der hygroskopischen Eigenschaft der Schwefelsäure, welche P. W. Hofmann bereits im Jahre 1870 in Vorschlag brachte, um reine Salzsäure zu gewinnen. (Sein Verfahren hat sich für diesen Zweck nicht ganz bewährt, da z. B. Salzsäure, welche Arsen enthält, von dieser Beimengung durch Schwefelsäure nicht befreit wird.)

Für die Entwicklung des gasförmigen Chlorwasserstoffes aus der wässrigen Salzsäure und die Ueberführung desselben in Chlor ist die Anwendung von Schwefelsäure unter Umständen zu empfehlen, und haben sich die von der Rhenania eingeführten Apparate<sup>4)</sup> bewährt und

<sup>1)</sup> Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. III, S. 329. Wagner's Jahresbericht 1871, S. 243. Chem. News 22, S. 157. Berliner Berichte 1876, S. 1070. Dingler's polytechn. Journ. 1876, Bd. IV, 253.

<sup>2)</sup> Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. III, S. 287.

<sup>3)</sup> Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. II, S. 359. D. R.-P. 48280. Engl. Patent 3393 von 1883. Chem. Industr. 1889, S. 468. Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 526. <sup>4)</sup> D. R.-P. No. 48280.

auch anderweitig Verwendung gefunden. Man braucht allerdings auf 100 Gewichtstheile wässrige Salzsäure von 20° Baumé 550—600 Gewichtstheile Schwefelsäure von 60° Baumé. Der eigentliche Deacon-Process wird natürlich durch das Eindampfen der verdünnten Schwefelsäure gegenüber der directen Anwendung des Chlorwasserstoffes aus den Sulfatöfen vertheuert, aber er konnte doch an Ausdehnung gewinnen. Neuerdings scheint allerdings die elektrolytische Herstellung von Chlor allen bestehenden Fabricationsmethoden erfolgreiche Concurrenz zu bereiten.

Bei der Ausdehnung der Ammoniaksoda-Fabrication gegenüber der Soda-fabrication nach Leblanc waren sowohl Solvay als Mond bemüht, auch Chlorkalk herzustellen, um das alte Verfahren weiter zurückzudrängen. Solvay<sup>1)</sup> ging dabei vom Chlorecalcium aus, welches als Nebenprodukt der Ammoniaksoda-Fabrication gewonnen wird, während Mond<sup>2)</sup> das Zwischenproduct Chlorammonium verwendet. Solvay machte die ersten Versuche in Dombasle und trat, als das Princip der Fabrication festgestellt war, mit dem großen Papierfabrikanten de Naeyer in Willebroeck bei Malines in Belgien in Verbindung. Man erhitzte in Thontürmen von 1 m Durchmesser dort Chlorecalcium mit gebranntem Thon auf 1200 bis 1400° C.; es entwich hierbei neben Chlor auch Salzsäure, namentlich bei feuchten Gasen. Erst nach langwierigen und kostspieligen Versuchen, bei welchen flüssiger Chlorkalk gewonnen wurde, ist das Verfahren als zu theuer wieder aufgegeben werden.

Bei Brunner, Mond & Co. in Northwich werden für die Chlorkalk-fabrication die mechanischen Apparate angewandt, welche von Langer<sup>3)</sup> construirt und in der deutschen Patentschrift No. 39661 beschrieben sind.

Andere mechanische Chlorkalkapparate wurden bereits 1883 in Stolberg von der Chemischen Fabrik Rhenania eingeführt. Sie sind im Laufe der Jahre wesentlich verbessert worden und haben in vielen anderen Fabriken des In- und Auslandes Verbreitung gefunden. Der Hauptvortheil besteht in der viel leichteren und gesunderen Arbeit für die bei der Chlorkalk-fabrication beschäftigten Leute. Der von der Rhenania construirte Apparat besteht aus einer Reihe horizontal über einander liegender Röhren, in welchen sich Transportschnecken befinden. In das obere Rohr wird der Kalk aufgegeben und von einem Rohr zum andern durch Schaufeln weiter bewegt. Unten tritt frisches Chlorgas ein und gelangt in umgekehrter Richtung wie der Kalk durch den Apparat. Der fertige Chlorkalk sammelt sich in

<sup>1)</sup> D. R.-P. 14432. Chem. Industr. 1881, S. 298.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 28063.

<sup>3)</sup> Chem. Industr. 1887, S. 496. Engl. Patent 17012 von 1888.

einem Trichter unterhalb des letzten Rohres an, von wo er in Fässer gepackt wird. Es gelang bisher nicht, concentrirtes Chlorgas in mechanischen Apparaten auf Chlorkalk zu verarbeiten. Die Temperatur stieg durch die heftige Reaction so sehr, dass der Chlorkalk sich zersetze. Wenn man mit verdünntem Deacon-Gas arbeitet oder Weldon-Gas mit Luft mischt, hat sich die Anwendung des mechanischen Apparates gut bewährt. Genaue Beschreibung und Zeichnung des von der Rhenania eingeführten Apparates findet sich in der chemischen Industrie (1891 S. 193), Lunge's Handbuch Bd. III, fol. 411 und an anderen Orten.

Nach vergeblichen Versuchen von Deacon, Gossage, Bowker, Muspratt, Schloesing, Rolland und Anderen hat Ernest Solvay zuerst Ammoniaksoda in grossem Maassstabe fabricirt. Ernest Solvay beschäftigte sich in Brüssel mit der Herstellung von Ammoniaksoda, als er in der dortigen Gasanstalt angestellt war, und man wegen Benutzung der Gaswasser in Verlegenheit war. Als seine Versuche beendet waren und Aussicht auf Erfolg versprachen, begann er 1863 in Couillet die Fabrication, welche Anfangs viel Mühe und Arbeit verursachte, sich dann aber von Jahr zu Jahr ausdehnte. Auf der Pariser Ausstellung 1867 erhielt Solvay nur eine Bronze-Medaille, was beweist, dass man sein Verfahren noch nicht zu würdigen wusste. Im Jahre 1873 auf der Wiener Ausstellung dagegen hat die Jury die Bedeutung dieses Fabricationszweiges richtig erkannt und Solvay das Ehrendiplom zugesprochen.

Auch Mond hatte 1883, wie aus dem englischen Patent 1683 hervorgeht, zuerst die Idee, aus der Chlorcalciumlauge Bleichflüssigkeit herzustellen, und zwar wollte er zunächst Calciumsuperoxyd und daraus Wasserstoffsuperoxyd gewinnen. Die in grossem Maassstabe wohl kaum ausgeführten Versuche ermunterten zur weiteren Durchführung dieses Verfahrens nicht, und nahm Mond 1886 Patente auf andere Verfahren. Er benutzte den Salmiak der Mutterlaugen, ohne ihn vorher mit Kalk zur Ammoniakgewinnung umzusetzen. Diesem Zwecke sollten die beiden unter seinem Namen bekannt gewordenen Verfahren dienen; beim ersten sollte Nickeloxyd, beim zweiten Magnesia als Contactsubstanz benutzt werden.

Nach dem Nickelverfahren<sup>1)</sup> wurden in einem Ofen liegende, ausgemauerte Retorten mit Nickeloxydul-Stücken oder mit Kugeln aus Thon und Nickeloxyd oder mit Bimstein gefüllt, welcher mit Nickelsalzlösung zuerst getränkt und bierauf durch Erhitzen an der Luft mit der Metallocydschicht bedeckt war. Bei 350° wurde dann Salmiak in die Retorten eingetragen, aus dessen Dämpfen die Salzsäure unter Chloridbildung vom Nickel aufgenommen wurde, während

<sup>1)</sup> D. R.-P. 40685, 40686 (1886).

das entweichende Ammoniak condensirt werden konnte. Der Rest der Ammoniakdämpfe wurde durch Einleiten sauerstofffreien Generator-gases entfernt und dann bei erhöhter Temperatur von 5—600° durch trockene Luft aus dem Chlorid unter Regenerirung des Oxydes Chlor erzeugt. Der Grund, dass diese Contactsubstanz sich nicht bewährte, liegt wohl, ausser in einer Verflüchtigung des Nickelchlorids, in der Eigenschaft des Nickels, jede Menge von Kohlenoxyd, welches in den Generatorgasen enthalten war, unter Kohlensäurebildung zu zersetzen, wobei sich immer grössere Quantitäten von Kohle auf dem Nickel abscheiden, und dieses zu einem kohlenstoffhaltigen Pulver zerfällt.

Während dieses Verfahren über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen ist, hat das Mond'sche Magnesiaverfahren<sup>1)</sup>, wenn auch nicht in sehr grossem Maassstabe, bereits mehrere Jahre gearbeitet; der Process verläuft in 5 Phasen:

1. Die Darstellung des Salmiaks durch Ausfrieren aus den Abfalllaugen der Ammoniaksoda, wozu nach einem Patente von Jarmay Kältemaschinen benutzt werden.

2. Vergasung des Salmiaks in senkrechten, von aussen geheizten Retorten aus Gusseisen, die mit feuerfesten Steinen ausgefüllt sind, und in welche der Salmiak chargeweise eingetragen wird.

3. Abscheidung des Chlors aus den Salmiakdämpfen bei 300° durch kaolin- und chlorcalciumhaltige Magnesiakugeln in schmiedeeisernen, aufrechten Cylindern, deren Wände mit starkem Mauerwerk verkleidet sind, während Ammoniak und Wasserdampf zu Condensationsanlagen fortgehen, und die Temperatur steigt.

4. Austreibung der Ammoniakreste durch die sauerstofffreien Abgase der Soda-carbonisirapparate, welche zugleich, durch Siemens-Cowper-Erhitzer vorgewärmt, die Temperatur der Magnesia-zersetzer auf 600° erhöhen.

5. Zersetzung der entstandenen Chlorverbindung durch Einleiten von 600° heißer Luft unter Erzielung eines Gases von 18—20 Vol. pCt. Chlor, vermischt mit wenig Salzsäure, wobei der Chlorgehalt schliesslich auf 3 pCt. sinkt und dieses Endgas nach erneuter Erwärmung dann einen neuen Magnesia-zersetzer passirt, während zugleich kalte Luft den Zersetzer auf 350° abkühlt, sodass von Neuem Salmiakdämpfe eingeleitet werden können.

Die Vergasung des Salmiaks soll jetzt ohne Hülfe einer geschmolzenen, den Boden der Retorte bedeckenden Zinkchloridschicht vorgenommen, und die Retorten nur sehr langsam durch Rückstände verunreinigt werden; die sämmtlichen Leitungen bestehen aus mit Steinen ausgesetzten Eisenrohren, die in Steinkanälen liegen, um eine

<sup>1)</sup> Engl. Patent 65, 66, 1049, 3238 u. 8308 von 1886. Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. III, S. 533.

Verdichtung der Dämpfe zu verhindern; die Anwendung von Antimonlegirungen scheint aufgegeben zu sein.

Die technischen Schwierigkeiten des Proesses, der stets gasdichte Apparate bei Temperaturen, welche zwischen 300° und 700° schwanken, verlangt, müssen sehr bedeutend sein; Anlagekosten, Reparaturen, Brennmaterialverbrauch sind ohne Frage sehr hoch. Ebenso verlangt der Process eine stete Temperatur- und Gas-Controlle, häufiges Umsetzen der Gase und also sehr aufmerksame Arbeiter.

Mond (address to the chemical section Liverpool 1896) selbst gab in der British association for the advancement of science eine interessante Uebersicht über die Geschichte der Chlorfabrication und bezeichnet am Schluss die auftauchenden elektrochemischen Verfahren als Grund dafür, dass er seinem Magnesiaprocess noch keine weitere Ausdehnung gegeben habe.

Von der Rhenania wird in Rheinau bei Mannheim nach einem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rhein auch flüssiges Chlor fabricirt und in eisernen Bomben (wie solche für Kohlensäure, schweflige Säure und Ammoniak in Anwendung sind) versandt. Die Beschreibung des Verfahrens und der Pumpe befindet sich in der Patentschrift No. 50329 und in der Zeitschrift »Chemische Industrie«<sup>1)</sup>.

#### Sodafabrication.

Die Fabrication der Soda hat entsprechend dem Verbrauch in den verschiedensten Industriezweigen stetig zugenommen und ist jährlich im Durchschnitt um vier Procent gewachsen. Diese Zunahme war keine gleichmässige, sondern schwankte erheblich, je nach dem allgemeinen Geschäftsgang in den einzelnen Ländern.

Während seit Anfang des Jahrhunderts bis etwa zum Jahre 1865 ausschliesslich Soda nach dem Leblanc'schen Verfahren fabricirt wurde, trat seit 30 Jahren die Ammoniaksodafabrication concurrirend auf. Bekanntlich ist die Reaction, nach welcher Ammoniaksoda fabricirt wird, seit 1838 durch das Patent von Dyar & Hemming<sup>2)</sup> veröffentlicht.

In Deutschland hat zuerst Moritz Honigmann nach eigenem Verfahren unabhängig von Solvay Ammoniaksoda fabricirt. Honigmann hatte sich 1869 in Stolberg damit beschäftigt, Kohlensäure in Leblanc-Rohlauge einzuleiten, um einerseits reine Soda zu gewinnen und anderseits das Eindämpfen der Rohlauge zu vermeiden. Durch die Löslichkeit des Bicarbonats waren aber die Verluste zu gross, und musste der Versuch, den er in Stolberg bei der Rhenania anstellte, aufgegeben werden. Er gründete dann, nachdem er sich

<sup>1)</sup> D. R.-P. 50329. Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. III, S. 276. Chem. Industr. 1893, S. 372.

<sup>2)</sup> Engl. Patent No. 7713.

einmal mit der Einleitung von Kohlensäure durch Pumpen eingehend beschäftigt hatte, auf der Kohlengrube seines Vaters in Grevenberg bei Aachen im Jahre 1870 eine Ammoniaksoda-Fabrik, die bald grössere Dimensionen annahm.

Die von beiden Erfindern an den zuerst gewählten Plätzen errichteten Fabriken erwiesen sich nicht besonders ausdehnungsfähig, weil nur festes Salz zur Verfügung stand. Es wurden indessen auf Grund der gemachten Erfahrungen von Honigmann die Fabriken in Duisburg, Nürnberg, Rothenfelde, Inowrazlaw und Buckau ins Leben gerufen, während Solvay zunächst 1872 in Dombâsle bei Nancy ein grösseres Werk auf Basis von Salzsole errichtete, dem dann bald andere Fabriken 1874 in Northwich, in Wyhlen 1880, in Bérnburg 1883, in Beresniki (Russland) 1883, in Syracus (Amerika) 1884, in Ebensee 1885 (von Schaffner errichtet) und in Saaralben 1885, folgten. Alle diese Werke sind in grossartigem Maassstabe angelegt, und wird heute über 90 pCt. der Ammoniaksoda-Production der Welt von den nach Solvay arbeitenden Fabriken geliefert.

Mit den wachsenden Productionszahlen Solvay's<sup>1)</sup>, welche in dem Pariser Ausstellungsbericht vom Jahre 1889 angegeben sind, nahm auch die Ammoniaksoda-Fabrication in der von Mond errichteten Anlage in Northwich (Cheshire), entsprechend dem vom Gründer des Werkes gewählten Fabrikzeichen D, von Jahr zu Jahr zu.

Die englischen Soda-Fabrikanten hatten anfangs die Bedeutung des neuen Verfahrens unterschätzt und waren, wie Weldon<sup>2)</sup> berichtet, von der Zunahme und Bedeutung der Ammoniaksoda-Fabrication 1883 überrascht. Ein hervorragender, inzwischen verstorbener englischer Chemiker schrieb hierüber 1872:

»Was den Ammoniak-Process betrifft, so geht mein Urtheil gegen denselben und zwar mehr aus kaufmännischen, als technischen Gründen. Auf keinen Fall glaube ich an einen so kleinen Verlust an Ammoniumchlorid, wie 2 pCt. Aber nehmen wir einmal an, dass er klein ist, nämlich nur 5 pCt., um die Sache von der sichersten Seite zu nehmen, dann sind meines Erachtens folgende Erwägungen neben anderen die am meisten ins Gewicht fallenden:

Soll das Verfahren einen kaufmännischen Vorteil in sich schliessen, so wird der Verbrauch von Ammoniak gross sein.

Woher soll der Bedarf an Ammoniak gedeckt werden, und mit welcher anderen Nachfrage tritt die neue in Concurrenz? Ich kenne als Bezugsquelle für Ammoniak nur die Kohlendestillation, während eine nicht abzuschätzende Nachfrage nach Ammoniak in der Landwirtschaft vorhanden ist. Ein beschränkter Bedarf an Rohmaterial

<sup>1)</sup> Lunge's Handbuch, II. Aufl., Bd. III, S. 128.

<sup>2)</sup> Journal of the society of chemical Industry 1883.

und eine unbeschränkte Nachfrage danach bedeutet natürlich ein fortgesetztes Hinaufgehen des Preises für das Rohmaterial.

Dies ist in Kurzem — nicht von meinem Standpunkt als Chemiker, sondern von dem eines Industriellen — meine Ansicht über das Ammoniakverfahren zur Darstellung von Soda. Man hätte mit einem Verfahren zu thun, welches ein unzweifelhaft fortgesetzt im Preise steigendes Rohmaterial erfordert, dessen Herstellung beschränkt ist und für den ein bisher unentwickelter, aber sich beständig weiter entwickelnder Markt besteht.

Diese Bedenken, welche auch deutsche und andere Industrielle theilten, sind einerseits durch die Beschränkung der Ammoniakverluste geschwunden, während andererseits die Ammoniakgewinnung namentlich bei der Cokebereitung ganz bedeutend zugenommen hat.

In Deutschland entwickelte sich die Ammoniaksoda-Fabrication an verschiedenen Stellen, nahm dann besonders zu, als im Jahre 1880 Solvay das Salzwerk in Wyhlen kaufte und später in Bernburg und Saaralben neue Fabriken errichtete. Infolge dessen entstand in Deutschland und in anderen Ländern eine Ueberproduction, welche vielen alten Fabriken verlustbringende Jahre brachte, bis ein Verkaufssyndicat die Preise wieder einigermaassen regulirte.

Die Apparate, welche in der Ammoniaksoda-Fabrication Verwendung finden, sind den verschiedensten Patentschriften und Zeitschriften<sup>1)</sup> zu entnehmen und in der zweiten Auflage von Lunge's Handbuch der Sodafabrication einzeln aufgeführt und genau beschrieben. Die rapiden Fortschritte in der Ammoniaksoda-Fabrication wurden hauptsächlich dadurch hervorgerufen, dass in den zu einem Element oder System verbundenen Apparaten von Jahr zu Jahr mehr fabricirt wurde, und dass man den Ammoniakverlust immer mehr zu verringern lernte.

In Deutschland wird etwa 13 pCt. der gesammten Sodafabrication nach dem alten Verfahren dargestellt, in Frankreich 16 pCt., in Oesterreich 36 pCt., und dehnt sich die Fabrication von Solvay-Soda auch in Russland und Amerika mehr und mehr aus. In England beschränkte sich die Ammoniaksodafabrication lange auf die von Mond errichtete Fabrik, und Weldon erwähnt 1883, dass die Bedeutung dieses Industriezweiges den bestehenden chemischen Fabriken wie »ein Blitz aus beiterem Himmel« kam. Auch jetzt werden in Grossbritannien noch etwa 50 pCt. der Soda nach Leblanc und nur 50 pCt. nach dem Ammoniaksodaverfahren hergestellt.

Wenn wir nun fragen, was die Sodafabrikanten nach Leblanc thaten, um der Concurrenz zu begegnen, so charakterisiert sich der

<sup>1)</sup> Chem. Ind. 1880, S. 238. Lunge's Handbuch, II. Aufl., Bd. III, S. 3 — 129.

Hauptfortschritt dadurch, dass statt der vor 20 Jahren ausschliesslich üblichen Handarbeit für das Schmelzen der rohen Soda, für das Eindampfen und Calciniren mechanische Apparate eingeführt wurden. Die mechanischen Schmelzöfen wurden zuerst in England ausgeführt und sind in Lunge's Handbuch<sup>1)</sup> ausführlich beschrieben. Die besten Eindampf- und Calcinir-Apparate hat Johann Thelen in Stolberg (Rhld.) erfunden, und befindet sich die Beschreibung in der Chemischen Industrie<sup>2)</sup>, Lunge's Handbuch und an anderen Orten.

Die Fabrication des Schwefels aus den Sodarückständen war nach den combinirten Verfahren von Mond und Schaffner viele Jahre hindurch eine recht vorteilhafte. Anstatt (wie dies anfänglich von beiden Erfindern geschah) die Rückstände an der Luft wiederholt oxydiren zu lassen und auszulaugen, gelang es Mond durch mechanisches Einblasen von Luft in die Auslaugekästen eine Schwefellauge zu erzielen, in welcher die Polysulfurete und unterschweflige-sauren Salze im richtigen Verhältniss vertheilt waren, um auf Zusatz von Salzsäure (gypsähnlichen) Schwefel auszufällen. Nach Schaffner's Vorschlag wurde dann die Trennung des gefällten Schwefels von Gyps unter Dampfdruck von  $2\frac{1}{2}$  Atmosphären nach dem in Aussig zuerst eingeführten Verfahren bewirkt. Etwa zwanzig Jahre hindurch wurde die beschriebene Schwefelregeneration in den meisten Leblanc'schen Soda-fabriken betrieben. Bei der dann eintretenden Nothwendigkeit, die Salzsäure besser zu verwerthen, konnte indessen diese Art der Schwefelgewinnung nicht mehr überall fortgesetzt werden. Rechnet man die Salzsäure nur zu 2  $\mathcal{M}$  per 100 kg und bedenkt, das auf 100 kg Schwefel nahezu 400 kg Salzsäure verwendet werden, so ergiebt sich hierfür eine Ausgabe von  $\mathcal{M}$  8 per 100 kg Schwefel, während derselbe nur zu etwa  $\mathcal{M}$  9 verkauft werden kann, und da für Laugen, Maschinenbetrieb, Dampf, Arbeitslöhne, Verpackung etc. auch erhebliche Kosten zu rechnen sind, würde also bei dieser Art der Schwefelregeneration nur mit Verlust gearbeitet werden können. Inzwischen tauchte 1882 das Verfahren von Schaffner & Helbig auf, welche vorschlugen, mit Hülfe von Chlormagnesium die Schwefellauge zu zersetzen. Nachdem in Aussig dieses Verfahren ausgearbeitet worden war, hatte Chance 1883 in Oldbury bei Birmingham eine Fabrik darauf gebaut, ohne jedoch vortheilhafte Betriebsresultate zu erzielen. Chance behielt jedoch die Absicht, Schwefel aus Soda-rückständen zu gewinnen, unausgesetzt im Auge und versuchte, eigenen Ideen oder den Anregungen, die bereits Gossage oder Opl<sup>3)</sup> gegeben hatten, folgend, mit

<sup>1)</sup> Lunge's Handbuch, II. Aufl., Bd. II, S. 450 u. ff.

<sup>2)</sup> Chemische Industrie 1878, S. 9; Lunge's Handb. II. Aufl., Bd. II, S. 561.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 23142 von Carl Opl in Hruschau. D. R.-P. 28067 von S. Heinrich von Miller und Carl Opl in Hruschau. D. R.-P. 30746 von Erste österreichische Soda-fabrik in Hruschau.

Hülfe von Kohlensäure die Sodarückstände zu zersetzen. Seine Versuche waren von Erfolg gekrönt, und in Frankreich sowohl als auch namentlich in England bestehen Fabriken nach Chance's Verfahren. Bei der Zersetzung der in Wasser suspendirten Sodarückstände durch Kohlensäure entsteht Calciumcarbonat und Schwefelwasserstoff, und wird aus letzterem Schwefel gewonnen. Die Einzelheiten dieser Wiedergewinnung des Schwefels sind eingehend beschrieben.<sup>1)</sup> Es sei nur bemerkt, dass inzwischen einige Modificationen eingetreten sind, welche von dem ursprünglichen Vorschlag abweichen<sup>1)</sup>. Das aus den Sodarückständen sich entwickelnde Gas wird nicht mehr in ein an Schwefelwasserstoff reiches (mit 33 Vol. pCt. Schwefelwasserstoff) und in ein stickstoffreiches getrennt, und nur ersteres im sogenannten Claus - Ofen bei beschränkter Luftzuführung zu Wasser und Schwefel verbrannt; man kann vielmehr etn Gemenge von Schwefelwasserstoff mit Kohlensäure und Stickstoff, welches nur 25 Vol. pCt. Schwefelwasserstoff enthält, also ein Gas, wie es direct bei Behandlung der Sodarückstände mit Kohlensäure aus dem Chance'schen Apparaten gewonnen wird, im Claus-Ofen verbrennen. Wurde nach dem ersten Vorschlag der Stickstoff abgeblasen, so entwich mit demselben stets Schwefelwasserstoff, der die Nachbarschaft belästigte. Ferner sind die anfänglich beim Chance-Versfahren allenthalben eingeführten Gasometer und Gasuhren bei neueren Anlagen fortgeblieben, bei den älteren jedoch beibehalten worden. Interessant ist es ferner, dass Chance neuerdings seine frühere Idee, aus dem präcipitirten Calciumcarbonat Cement zu fabriciren, durchgeführt hat. Wenn trotz dieses geistreichen Verfahrens der Wiedergewinnung des Schwefels, welches die bisherige Lücke in dem Ring der einzelnen Fabricationen, welche den nun 100 Jahre alten Soda-process bilden, vollständig ausfüllt und die Bestrebungen so vieler Chemiker seit Gossage (1835) endlich zum Abschluss brachte, das Chance'sche Verfahren keine allgemeine Verbreitung findet und namentlich in Deutschland noch gar nicht ausgeführt worden ist, so liegt dies einestheils darin, dass die Anlage theuer ist und man bei dem fortwährenden Zurückdrängen des Leblanc'schen Verfahrens die grosse Ausgabe scheut, und anderentheils in dem bei uns stets steigenden Preis für Brennmaterial.

Fasst man die Fortschritte in der Sodafabrication und in den damit im Zusammenhange stehenden Industriezweigen zusammen, so sind dieselben in den letzten 25 Jahren für deutsche Verhältnisse vor Allem durch die rationellere Arbeit, durch die stabilere Zollpolitik, die Existenz eines deutschen Patentgesetzes und die Zuhilfenahme von Ingenieuren im Fabrikbetriebe erzielt worden. Der anscheinend rohe

<sup>1)</sup> The recovery of sulphur from alcali waste by means of lime-Kilngases by Alexander M. Chance of Birmingham.

Hüttenbetrieb einer Soda-fabrik wird vielfach wissenschaftlich geprüft und überwacht. Es kommen hauptsächlich Titrilmethoden und Gasanalysen, welche von Chemikern controllirt, von Empirikern ausgeführt werden, zur Anwendung, und belaufen sich diese täglichen Untersuchungen in einer Fabrik von mässigem Umfange auf einige Hundert pro Tag. Werden die Leistungen der deutschen chemischen Industrie gerade in neuester Zeit auch im Auslande rühmend hervorgehoben, so bezieht sich diese Anerkennung auf die Fortschritte in der Herstellung von Fabricaten aus der organischen Chemie. Indessen hat sich auch die Soda-fabrication bei uns in den letzten Jahren dem Auslande gegeüber unverkennbar mehr hervorgethan, als es früher der Fall war. Die Production ist von 42500 t im Jahre 1877 auf ca. 210000 t im Jahre 1895 gestiegen. Die Ammoniaksoda-fabrication, sowie die elektrolytische Darstellung von Chlorkalk hat sich in Deutschland mehr als anderwärts selbstständig entwickelt, und während früher die meisten Verfahren und Apparate vom Auslande stammten, sind in den letzten 20 Jahren auch hier eine Reihe von Apparaten construirt worden, welche von ausländischen Fabriken gerne eingeführt wurden.

Aachen, den 15. November 1896.

---

538. M. Nencki: Ueber die biologischen Beziehungen des Blatt- und des Blutfarbstoffes.

(Eingegangen am 27. November.)

Im Anschluss an die im vorigen Hefte mitgetheilte Untersuchung über das Häm in M. Bialobrzeski<sup>1)</sup>, sei es mir gestattet, die biologische Bedeutung des vor Kurzem von Schunck und Marchlewski<sup>2)</sup> gelieferten Nachweises, dass ein Derivat des Chlorophylls — das Phylloporphyrin — zu dem von mir und N. Sieber dargestellten Hämatoporphyrin in naher genetischer Beziehung steht, hervorzuheben. Die Untersuchungen der genannten Autoren ergaben, dass das Phylloporphyrin,  $C_{16}H_{18}N_2O$  zu dem Hämatoporphyrin,  $C_{16}H_{18}N_2O_3$  vielleicht in einem ähnlichen Verhältniss steht, wie beispielsweise Purpurin zum Oxyanthrachinon, das heisst, dass beide Körper verschiedene Oxydationsstufen einer und derselben Kernsubstanz sind. Die Spectra der beiden Farbstoffe in ätherischer, saurer und alkalischer Lösung, ebenso wie der Lösungen der respektiven Zinksalze sind identisch; nur sind die Bänder des Hämatoporphyrins eine Spur nach Roth hin verschoben. Diese Aehnlichkeit in den Absorptionsbändern erstreckt sich nach den photographischen Auf-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2842.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 290, 306.