

Das Kontaktverfahren: Eine Innovation aus dem sächsischen Hüttenwesen

Dr. habil. Mike Haustein, Nickelhütte Aue GmbH, 08280 Aue/Sa.
<haustein@nickelhuette-aue.de>

Am 19. Oktober 1901 tritt Rudolf Knietsch (1854-1906), leitender Chemiker bei der Badischen Anilin- und Sodafabrik (BASF) in Ludwigshafen, im Hörsaal des Hofmann-Hauses in Berlin ans Rednerpult. Sein Vortrag in der an diesem Abend einberufenen Sondersitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft befasst sich mit einem Thema, dessen Bedeutung kaum zu überschätzen ist.¹ Mit dem Kontaktverfahren wurde nicht nur die Tür zur modernen Schwefelsäurefabrikation aufgestoßen, sondern auch der chemischen Großindustrie der Weg geebnet. Und tatsächlich war Rudolf Knietsch wie kein anderer dazu berufen, zu diesem Thema zu sprechen. Schließlich hatte er das Verfahren für die BASF zur industriellen Reife entwickelt.

Freimütig räumt der Vortragende ein, dass die Anregung zu dieser wegweisenden Arbeit aus dem sächsischen Freiberg kam. Clemens Winklers Publikation mit dem Titel „Versuche über die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid durch Contactwirkung behufs Darstellung von rauchender Schwefelsäure“² vom Oktober 1875 bezeichnet er als „Wendepunkt“ der bis dahin wenig fruchtbaren Bemühungen um die Nutzung des schon länger bekannten Kontaktprozesses. Ohne Umschweife fügt er hinzu, dass die Industrie dem Freiburger Professor daher zu großem Dank verpflichtet sei.

Tatsächlich wirkte Winklers Veröffentlichung wie eine Initialzündung, die zahlreiche Firmen zur praktischen Umsetzung des Verfahrens animierte. Dennoch herrschte in den Folgejahren im Blätterwald der wissenschaftlichen Journale jener Zeit zu diesem Thema ein beredtes Schweigen. Erst als die BASF, die Farbwerke Höchst und zwei weitere Firmen 1898 die Früchte ihrer langjährigen Forschungsarbeiten auf dem Gebiet des Kontaktverfahrens patentieren ließen, erhielt die Öffentlichkeit Kenntnis von der Entwicklung.³ Auch die technische Umsetzung des Kontaktprozesses in den Muldener Hüttenwerken bei Freiberg unterlag strenger Geheimhaltung. Da auf die Anmeldung von Patenten verzichtet wurde, bleiben wichtige Details dieser Arbeiten bis heute im Dunkeln. Die Aus-

wertung des im Bergarchiv Freiberg vorhandenen Aktenmaterials ergab, dass hier auf Betreiben des Königl.- Sächs. Oberhüttenamtes nicht nur eine Kontakanlage errichtet, sondern auch Maßstäbe auf dem Weg zum großtechnischen Verfahren gesetzt wurden. Diese Leistungen sind umso bemerkenswerter, als dass die dem sparsamen Dresdener Finanzministerium unterstehenden Hüttenwerke nur auf sehr bescheidene Finanzmittel zurückgreifen konnten.

Oleum für die Industrie

Am 9. Oktober 1874 wandte sich Clemens Winkler, seit gut einem Jahr Professor für Chemie an der Freiburger Bergakademie, an das Königliche Oberhüttenamt.⁴ Nachdrücklich wies er die für die Aufsicht über die fiskalischen Hütten im Königreich Sachsen zuständigen Beamten auf den stetig steigenden Bedarf nach rauchender Schwefelsäure, dem sogenannten Oleum hin. Der Chemiker betonte, dass insbesondere durch die industrielle Herstellung des Alizarins aus Anthracen mit weiteren erheblichen Preissteigerungen für diese Chemikalie zu rechnen sei, von denen die Freiburger Hüttenwerke partizipieren könnten.



Abb. 1: Clemens Winkler (1838-1904) als junger Professor im Jahre 1873. Foto: UB Freiberg.

Tatsächlich befinden wir uns in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts in der Blütezeit der Teerfarbstoffe. Die Textilindustrie, selbst auf eine schon Jahrzehnte währende stürmische Entwicklung zurückblickend, gierte geradezu nach Färbe-

mitteln für ihre Produkte. Doch die althergebrachten Naturfarbstoffe waren knapp und teuer. Dabei fiel in den zahlreich vorhandenen Gasanstalten jener Zeit ein Nebenprodukt an, das sich als Rohstoff für die Synthese organischer Farbstoffe anbot. Der bislang wertlose, aromatenhaltige Steinkohlenteer wird so zum Namensgeber einer neuen Farbstoffklasse. Für die Synthese der Teerfarbstoffe aber war konzentrierte Schwefelsäure oder, wenn die Synthese wie im Falle des Alizarinrots über einen Sulfonierungsschritt führte, sogar Oleum unerlässlich. Dessen Verfügbarkeit galt denn auch als Achillesferse des lukrativen Alizarinverfahrens.

Das böhmische Monopol

Die Herstellung von Schwefelsäure wurde um 1870 längst in industriellem Maßstab nach dem Bleikammerverfahren betrieben. Der ursprünglich aus England stammende Prozess basierte anfangs auf der Verbrennung eines Schwefel-Salpeter-Gemisches, wobei die sich aus dem Salpeter entwickelnden Stickoxide als Sauerstoffüberträger für die Oxidation des Schwefeldioxids fungierten. Die Verbrennungsgase wurden unter Zusatz von Wasserdampf in mit Bleiplatten ausgeschlagene Kammern eingeleitet. Auf das Schwermetall musste zurückgegriffen werden, weil es als einziges der gängigen Gebrauchsmetalle den aggressiven Substanzen dauerhaft widerstehen konnte. Das Bleikammerverfahren wurde bis Mitte des 19. Jahrhunderts dahingehend weiterentwickelt, dass statt des teuren Schwefels die schwefligsauren Röstgase der Hüttenwerke als Rohstoff genutzt werden konnten. Auch in Muldenhütten bestand seit 1857 eine solche Anlage.

Die nach dem Bleikammerverfahren produzierte Säure wurde unabhängig von ihrer Herkunft als Englische Schwefelsäure bezeichnet. Sie war preisgünstig und in großen Mengen verfügbar, wobei ihr Gehalt an H_2SO_4 aber nur bei etwa 60% lag, da aus prozesstechnischen Gründen Wasserdampf in das System eingebracht werden musste. Eine Aufkonzentrierung war durch Abdestillieren des Wassers bis 80% in Bleigefäßen möglich, man sprach dann von Bleipfannensäure. Um konzentrierte (96%-ige) Schwefelsäure gewinnen zu können, mussten die Bleipfannen wegen der höheren Temperaturen durch kostspielige Platinblasen ersetzt werden. Die Herstellung von Oleum konnte auf diesem Weg freilich nicht bewerkstelligt werden.

War man auf die mit Schwefeltrioxid gesättigte Säure angewiesen, so führte kein Weg an den Oleumbrennereien des Johann David v. Starck (1770-1841) bei Pilsen in Böhmen vorbei. Den in dieser Gegend vorkommenden Vitriolstein als Rohstoff nutzend, hatte der Baron Anfang des 19. Jahrhunderts ein Monopol für

die Spezialchemikalie errichtet. Das Oleum wurde durch Glühen von entwässertem Vitriolstein (Eisen(III)-sulfat) in Retorten und Auffangen des gebildeten Schwefeltrioxids in mit Schwefelsäure besetzten tönernen Vorlagen gewonnen.

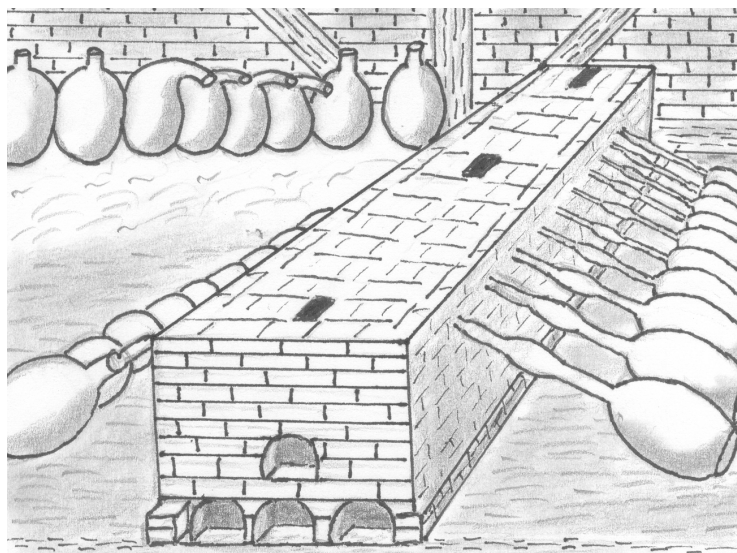


Abb. 2: Galeerenofen zur Gewinnung von Oleum aus Eisen(III)-sulfat.
Zeichnung: Haustein.

Das manufakturartige, mit hohen Verlusten an schwefligsaurem Gas einhergehende Verfahren kritisiert Clemens Winkler in seinem Schreiben an das Oberhüttenamt als „...ziemlich roh, der Verbesserung fähig.“ Weiterhin fügt er hinzu, dass „die böhmischen Fabriken alle Anstrengung machen müssen, um den Bedarf nur einigermaßen zu decken, daß ihr Gewinn ein ganz außerordentlicher ist und daß die Abnehmer die Entstehung einer Concurrenzfabrik sehnlichst herbeiwünschen.“⁵ Winklers Innovation bestand zunächst aber nur darin, das Eisensulfat künstlich zu erzeugen und nach der Zersetzung das zurückbleibende Eisenoxid mit Englischer Schwefelsäure zu regenerieren, um es erneut zu brennen. Zwar prüfte die Behörde den Vorschlag sorgfältig und entsandte sogar eine Kommission nach Böhmen, um sich einen Eindruck von dem Verfahren zu verschaffen, dennoch wollte der Funke der Begeisterung nicht recht auf die Beamten überspringen. Sowohl das Oberhüttenamt als auch das Dresdner Finanzministerium scheuten die Kosten für eine Versuchsanlage. Außerdem zeigte man sich recht zufrieden mit der bereits bestehenden, guten Gewinn abwerfenden Bleikammer-Schwefelsäurefabrik, so dass man sich nicht auf „das Abenteuer einer neuen Fabrikation“, wie es in einem entsprechenden Schreiben heißt, einlassen möchte.⁶

Der Stein der Weisen?

Die reservierte Haltung des Oberhüttenamtes entmutigte Winkler keineswegs. Im Gegenteil, selbstkritisch erkannte er die Schwäche seines Vorschlages. Das Hauptproblem der Oleumbrennerei, nämlich das Hantieren mit den kleinen tönernen Gefäßen, blieb bestehen und behinderte die Überführung des Verfahrens in einen industriellen Maßstab oder machte sie gar unmöglich.

Zielstrebig wandte sich der junge Professor einem anderen Ansatz zu. Die Idee, Schwefeldioxid unter Zuhilfenahme von Kontaktsubstanzen zu Schwefelsäureanhydrid zu oxidieren, war nicht neu. Schon 1831 hatte der Essigfabrikant Peregrine Phillips (1800-1888) aus Bristol ein englisches Patent auf ein solches Verfahren erhalten. Inspiriert wurde Winkler aber vermutlich von den Arbeiten Carl Friedrich Plattners (1800-1858) und Ferdinand Reichs (1799-1883), die mit glühenden Quarzstücken als Kontaktsubstanz auf der Muldener Hütte experimentiert hatten. Allerdings scheiterten diese und weitere Versuche entweder an der ungenügenden Wirksamkeit des Kontaktmaterials sowie an der technischen Umsetzung des Prozesses oder das Produkt konnte mit der preisgünstigen Bleikammersäure nicht konkurrieren.

Winklers Ansatz war insofern neu, als er die Kontaktwirkung nicht zur Erzeugung gewöhnlicher Schwefelsäure, sondern lediglich zur Herstellung der teuren Spezialchemikalie Oleum heranziehen wollte. So braucht es auch nicht zu verwundern, dass er als Rohstoff für sein Verfahren Bleikammersäure wählte. Es bleibt eine kuriose Fußnote der Geschichte, dass es gerade dieser Umweg über das Oleum war, der es dem neuen Verfahren überhaupt erst ermöglichte Fuß zu fassen. Dass mit dem Kontaktprozess einmal der weltweite Schwefelsäurebedarf abgedeckt werden würde, musste zu diesem Zeitpunkt unvorstellbar erscheinen.

Im Winter 1874/75 konstruierte Clemens Winkler im chemischen Institut der Bergakademie Freiberg eine Laboratoriumsanlage, mit der er gleichzeitig Englische Schwefelsäure thermisch zersetzen, das enthaltene Wasser kondensieren und die nunmehr trockenen und im stöchiometrischen Verhältnis vorliegenden Gase Schwefeldioxid und Sauerstoff mittels eines Katalysators erneut zu Schwefelsäureanhydrid vereinigen konnte. Als Kontaktsubstanz wählte Winkler Platin. Er hat aber auch mit Palladium, Iridium und einigen Metalloxiden experimentiert. Um eine möglichst große Oberfläche zu erhalten, musste der Freiburger Professor das Edelmetall in fein verteilter Form auf ein poröses Trägermaterial aufbringen. Die ebenso erforderliche Hitzbeständigkeit ließ die Wahl auf Asbestwolle fallen.



Abb. 3: Im chemischen Laboratorium der Bergakademie in der Brennhausgasse 5 in Freiberg schuf Clemens Winkler 1874/75 die Grundzüge des modernen Kontaktverfahrens. Heute befindet sich in dem äußerlich fast unverändert gebliebenen Gebäude, das 2004 als „Historische Stätte der Chemie“ gewürdigt wurde, die Clemens-Winkler-Gedenkstätte. Aufnahme von Otto Brunck aus dem Jahr 1894.

Das faserige Material wurde zunächst mit sodaalkalischer Platinchloridlösung durchtränkt, der eine zur Reduktion des Platins ausreichende Menge Natriumformiat zugesetzt wurde, wobei sich das Platin sehr fein auf dem Asbestträger ausschied. Die breiige Masse wurde ausgiebig gewaschen und anschließend durch Erwärmen im Wasserbad getrocknet. Der Edelmetallgehalt des Katalysators konnte leicht durch die Konzentration der Platinchloridlösung gesteuert werden. Anfangs arbeitete Winkler mit etwa 8%. Im technischen Prozess erwies sich schließlich ein 25%-iger Platingehalt als besonders wirksam. Das Herstellungsverfahren für den Katalysator wurde 1878 patentiert, doch davon wird später noch die Rede sein.



Abb. 4: Einige Proben der von Winkler hergestellten Katalysatorsubstanzen blieben in der Sammlung Chemischer Präparate der TU Bergakademie Freiberg als einmalige Zeugnisse der Chemiegeschichte erhalten. Sein Verfahren zur Herstellung von platinierterem Asbest wurde 1878 patentiert. Alle frühen Kontaktanlagen arbeiteten mit Platinkatalysatoren, erst ab den 1920er Jahren wurde das Edelmetall verstärkt durch das billigere und arsenunempfindlichere Vanadiumpentoxid verdrängt. Foto: Haustein.

Als Clemens Winkler die vielversprechenden Ergebnisse seiner Versuche der Fachwelt mit der bereits erwähnten Publikation im Oktober 1875 vorstellte, war diese verblüfft und elektrisiert zugleich. Das begehrte Oleum auf so einfache und elegante Weise aus preisgünstiger Englischer Schwefelsäure zu gewinnen, schien der Stein der Weisen zu sein. Zahllose Firmen begannen den nunmehr als ‚Winklersches Verfahren‘ bezeichneten Prozess nachzuahmen. Neben den vielen, heute kaum noch bekannten Unternehmen seien beispielhaft nur die Farbwerke Höchst⁷, die Chemische Fabrik Rhenania in Stolberg bei Aachen und natürlich die BASF genannt.

Irrungen und Wirrungen

Winkler musste klar sein, dass er mit der Veröffentlichung seines nicht patentrechtlich geschützten Verfahrens auf dessen wirtschaftliche Ausbeutung verzichtete. Die noch fehlende einheitliche Patentregelung für das Deutsche Reich (das entsprechende Gesetz trat erst 1877 in Kraft) und die damit verbundene Notwendigkeit, eine Vielzahl von Länderpatenten beantragen zu müssen, um einen wirksamen Schutz zu erlangen, spielte dabei sicher nur eine untergeordnete Rolle. Vielmehr wollte Winkler die Umsetzung des Prozesses anregen und begnügte sich mit der geistigen Urheberschaft des Anhydridverfahrens. Doch auch dieser Anspruch sollte ihm streitig gemacht werden.

Am 18. September 1875, also noch bevor Winklers Artikel erschien, reichte der Londoner Chemiker William S. Squire (1835-1906) einen Patentantrag für ein Verfahren zur Herstellung von Oleum aus Bleikammersäure ein, das dem von Winkler verblüffend ähnlich war.⁸ Gemeinsam mit Rudolph Messel (1848-1920) gelang es ihm, den Prozess technisch umzusetzen und die Produktion einige Jahre fortzuführen. Mehr noch, Squire beanspruchte die Erfindung für sich und behauptete, erst im November 1875 von Winklers Arbeiten Kenntnis erhalten zu haben. Als es 1878 zu einem öffentlichen Disput über die Priorität an der Erfindung kam, äußerte sich Winkler wie folgt:

Daß eine und dieselbe Idee gleichzeitig in verschiedenen Köpfen entstehen kann, ist eine bekannte, oft dagewesene Thatsache, aber ebenso zeigt auch die tägliche Erfahrung, mit welcher überraschender Schnelligkeit Neuigkeiten von der allzeit geschäftigen Fama weitergetragen werden.⁹

Tatsächlich sind die Übereinstimmungen zwischen den Angaben in Winklers Veröffentlichung und in Squires Patentschrift so detailliert, dass ein Zusammenhang mit den ausländischen Studenten, die in Freiberg an der Laboratoriumsanlage beschäftigt waren, nicht auszuschließen ist. Beweisen lässt sich das freilich nicht. Sicher ist dagegen, dass, anders als in England, wo sich Squires Patent hemmend auswirkte, in Deutschland eifrig an der Umsetzung des Kontaktprozesses gearbeitet wurde. Zwar dauerte es einige Zeit, bis man hierzulande erkannte, dass die Säurezersetzung in eine Sackgasse führte, doch dann schritt die Entwicklung des Verfahrens rasch voran.

Mit der Säurezersetzung im Zusammenhang steht ein gewichtiger Irrtum, der nicht verschwiegen werden soll. So wurde Winkler anfangs nicht müde, neben der Reinheit auch die stöchiometrische Zusammensetzung der Spaltgase SO_2 und O_2 als günstige Voraussetzung für den Kontaktprozess hervorzuheben. Daraus

folgt, dass er das bereits 1867 gefundene Massenwirkungsgesetz, nach dem das eine oder andere Edukt im Überschuss vorhanden sein muss, um eine maximale Ausbeute zu erreichen, missachtete. Der entsprechende Passus in seiner Veröffentlichung von 1875 lautet: „Selbstverständlich werden auch Sauerstoff und schweflige Säure indifferent bleiben und demgemäß als Verdünnungsmittel wirken, soweit sie nicht in dem zur Schwefelsäurebildung erforderlichen stöchiometrischen Verhältniß neben einander vorhanden sind, also das eine oder das andere der beiden Gase überwiegt.“ .

Wie aber kam Winkler zu dieser zweifellos falschen Aussage? Es handelt es sich um eine Schlussfolgerung aus mehreren Versuchen, bei denen er sowohl Schwefeldioxid mit reinem Sauerstoff als auch mit Luft umgesetzt hatte. Verständlicherweise wirkt sich dabei die Verdünnung der Reaktionsgase mit dem indifferenten Luftstickstoff negativ auf den Grad der Umsetzung aus. Präzisiert man nun seinen Fehler, so lag er darin, auch überstöchiometrisch vorhandenen Sauerstoff als indifferent für die Reaktion zu betrachten.

Wilhelm Ostwald (1853-1932) wirft Winkler und den ihm folgenden Wissenschaftlern und Technikern im Jahre 1902 vor, dass der richtige Weg schon von Anfang an aus der Reaktionsgleichung ablesbar gewesen wäre.¹⁰ Unzählige Versuche hätten sich demnach ersparen lassen. Noch drastischer drücken sich die Amerikaner Friedmann und Friedmann aus. Sie bezeichnen Winklers Publikation als „irreführend“ und behaupten, dass er mit der Missachtung des Massenwirkungsgesetzes die Entwicklung des Kontaktverfahrens sogar entscheidend behindert habe.¹¹

Diese und ähnliche Ausführungen bewerten Winklers Irrtum, der sich lediglich auf die Ausbeute und nicht auf die Funktionalität des Kontaktverfahrens auswirkt, höher als die Tatsache, dass er es war, der die technische Umsetzung des Verfahrens überhaupt erst auf den Weg brachte. Ohne Winklers Veröffentlichung von 1875 wäre von der Chemischen Großindustrie mit hoher Wahrscheinlichkeit zunächst der Irrweg der Anhydridherstellung über die Hydrogensulfatverfahren beschritten worden. Auch Georg Lunge (1839-1923) springt Winkler zur Seite und gibt zu bedenken, dass das Massenwirkungsgesetz damals kaum bekannt war und Winkler bis 1901 nicht das geringste entgegengehalten wurde.¹² Erst nach Knietschs Vortrag¹³, als der Erfolg offensichtlich wurde, hätten sich die Kritiker zu Wort gemeldet.

Im Übrigen ergibt sich aus den Akten des Oberhüttenamtes, dass die günstige Wirkung des Luftüberschusses auf das Ausbringen in Muldenhütten spätestens 1889 erkannt wurde. Dass um 1900 erneut von einem technischen Versuch mit

Luftüberschuss mit einem gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis um 10% verbesserter Ausbeute berichtet wird zeigt, dass man einem vollständigen Umsatz keine besondere Bedeutung beimaß. Erklärlich wird dieser Umstand dadurch, dass Winkler die Kontaktanlage immer in Verbindung mit dem Bleikammerverfahren sah. So ließ man in Muldenhütten die Restgase aus dem Kontaktprozess den Bleikammern der Schwefelsäurefabrik vorlaufen. Auf diese Weise war die annähernd quantitative Ausnutzung des Schwefeldioxides in jedem Fall gesichert.

Umdenken im Oberhüttenamt

Auch dem Oberhüttenamt blieben die neuen Entwicklungen nicht verborgen. Seit der ersten, abschlägig beschiedenen Eingabe Winklers hatte sich die Situation insofern verändert, als der Preis für Englische Schwefelsäure erheblich zurückgegangen war. Die Muldener Säurefabrik arbeitete an der Wirtschaftlichkeitsgrenze und sah sich zudem mit Absatzschwierigkeiten konfrontiert. Das Winklersche Verfahren schien einen bequemen Ausweg aus der Misere darzubieten. Der Vorschlag des Oberhüttenamtes, die beinahe unverkäufliche Kammersäure in das begehrte Oleum umzuarbeiten, überzeugte nun auch das Königliche Finanzministerium. Am 3. Januar 1877 wurden 3000 Mark zum Bau einer Versuchsanlage in einem leer stehenden Raum der Muldener Schwefelsäurefabrik bewilligt.

Diese Kehrtwende dürfte nicht unwesentlich durch den seit Februar 1876 amtierenden und mit Clemens Winkler freundschaftlich verbundenen Oberhüttenverwalter Kurt Merbach (1839-1912) befördert worden sein. Das Duo Winkler-Merbach war es denn auch, das sich in der schwierigen Aufbauphase unermüdlich für das neue Verfahren einsetzte. Während Winkler weiter an dem Prozess forschte und seine Erkenntnisse dem Oberhüttenamt uneigennützig zur Verfügung stellte, räumte Merbach die administrativen und bürokratischen Schwierigkeiten aus dem Weg. Den Aufbau vor Ort leiteten der Hüttenmeister Karl Heinrich Bauer (1839-1895) und Hüttenbaumeister Reinhard Schwamkrug (1840-1885). Die Herstellung des Platinkatalysators, sofern dieser nicht von Winkler selbst stammte, übernahm das Hüttenlaboratorium unter Leitung von Arnulf Schertel (1841-1902).



Abb. 5: Kurt Merbach war maßgeblich an der technischen Umsetzung des Kontaktverfahrens beteiligt. Bekannt wurde er auch durch seine Funktion als Reichstagsabgeordneter des Wahlkreises Freiberg-Brand von 1884 bis 1898. Foto wie Anm. 12, um 1900.

Die erste, noch stark von Winkler beeinflusste Versuchsanlage war Ende Februar 1877 fertiggestellt worden. Sie bestand aus einem mit Koks beheiztem Ofen, in dem sowohl die Zersetzung der Englischen Schwefelsäure in mit Quarz gefüllten gusseisernen Röhren als auch die Vereinigung der Spaltgase mittels Platinkontakt vonstatten gehen sollte. An die 1,25 m langen und 16,5 cm weiten Zersetzungsrohren schlossen sich zwei Bleischlangen zur Kühlung der Spaltgase und ein Kondensationskasten zur Abscheidung des Wassers an. Bevor das Schwefeldioxid-Sauerstoffgemisch in den Kontaktbereich des Ofens zurückströmte, musste es noch einen mit konzentrierter Schwefelsäure berieselten Trockenturm passieren. Nachdem die Gase die im oberen Bereich des Ofens befindlichen, mit platinierter Asbest gefüllten Kontakt-Röhren verlassen hatten, sollte das gebildete, bei Zimmertemperatur feste Anhydrid in glasierten tönernen Vorlagen, den sogenannten Tourills, abgeschieden werden. Um letzte Reste des Trioxids gewinnen zu können, wurde noch ein mit Schwefelsäure beaufschlagter Absorptionsturm nachgeschaltet. Da laut Winkler nur mit einer Ausbeute von maximal 70% gerechnet werden konnte, war vorgesehen, die noch immer schwefligsauren Abgase dem Bleikammersystem der Muldener Schwefelsäurefabrik zuzuführen.

Gedämpfte Euphorie und neuer Ansatz

Noch bevor die Versuchsanlage ihren Betrieb aufnahm, gelangten mehrere Schreiben in Winklers Hände, in denen über erhebliche Schwierigkeiten bei der Umsetzung des Prozesses berichtet wurde.¹⁴ Tatsächlich mussten die Versuche in Muldenhütten schon nach wenigen Tagen abgebrochen werden. Als Schwachpunkt stellte sich aber nicht etwa der Kontakt, sondern die Zersetzung der Englischen Schwefelsäure heraus. Einerseits gelang diese nur sehr ungenügend, andererseits konnten die gusseisernen Zersetzungsrohre der aggressiven Säure nur kurze Zeit widerstehen.

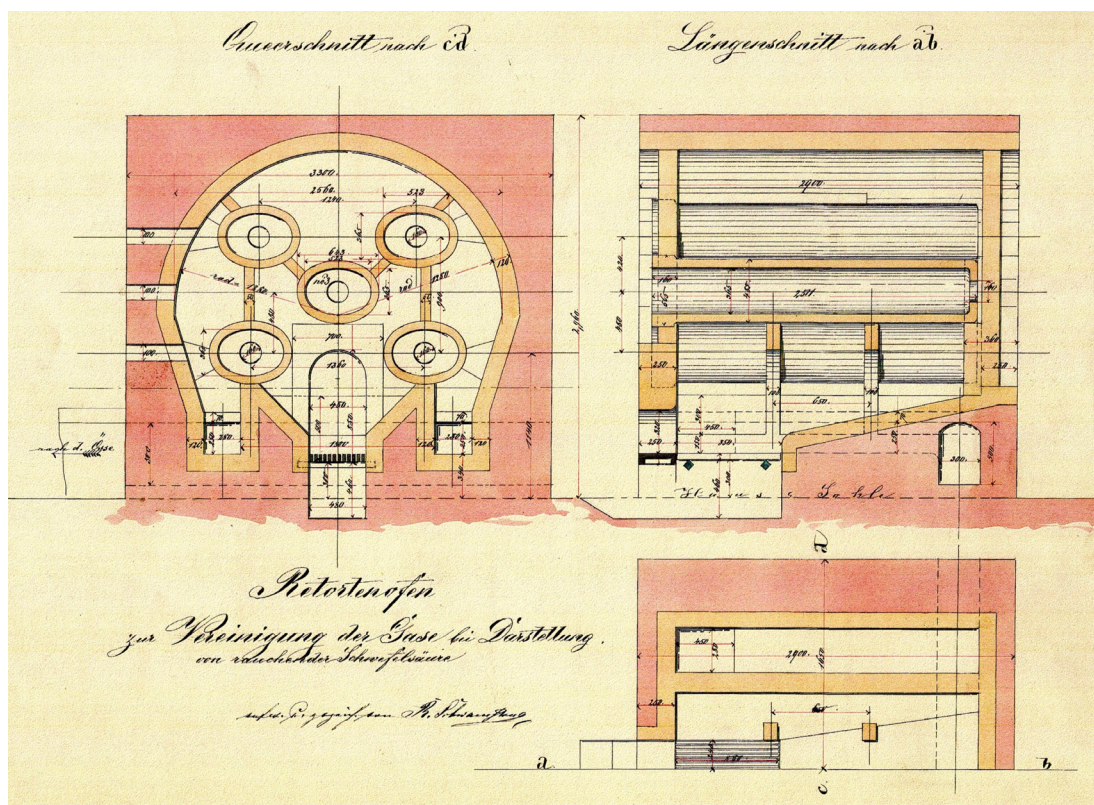


Abb. 6: Konstruktionszeichnung eines Kontaktofens (als Retortenofen bezeichnet) mit fünf, vermutlich mit Ton ausgekleideten eisernen Vereinigungsrohren. Der Ofen sollte mit Koks oder Kohle beheizt werden (Rost). Die Konstruktion stammt von Hüttenbaumeister Reinhard Schwamkrug und dürfte noch in das Anfangsstadium der Versuche in Muldenhütten, also in die Jahre 1877 bis 1879 einzuordnen sein. Die Abbildung wurde freundlicherweise von Franz-Peter Kolmschlag (Freiberg) zur Verfügung gestellt.

Günstigere Resultate erbrachte zunächst der Einsatz speziell angefertigter tönerner Retorten, die anstelle der Gusstrohe in den vorhandenen Ofen eingepasst wurden. Mit mehreren Unterbrechungen konnten so bis November 1877 einige

Zentner einer stark rauchenden Schwefelsäure erzeugt werden. Dann allerdings waren nicht nur die Retorten und weitere Teile der Anlage verschlissen, sondern auch die veranschlagten Mittel aufgebraucht, so dass man nicht umhin kam, die Versuche abzuberechnen.

Mit dem Argument, dass zwar keine nennenswerte Menge Oleum, dafür aber wertvolle Erkenntnisse gewonnen wurden, versuchten Bauer und Merbach das Finanzministerium von der Fortführung der Versuche zu überzeugen. Eine größere Anlage, nunmehr mit separatem Zersetzungs- und Vereinigungssofen, sollte den Durchbruch bringen. Statt auf Eisenröhren setzte man nun auf die vermeintlich widerstandsfähigeren glasierten Retorten. Als sich das Ministerium im Mai 1878 dazu durchrang, die für den neuen Versuchsaufbau veranschlagten 5000 Mark bereit zu stellen, konnten drei Zersetzungsretorten geordert und der Umbau der Anlage in Angriff genommen werden.

Doch auch der zweite Versuch stand von Anfang an unter keinem guten Stern. Bereits beim Vorwärmen ging eine der teuren Spezialretorten zu Bruch. Mit dem Eintropfen der Schwefelsäure in nur mehr zwei Zersetzungsgefäße ging die Versuchsanlage am 1. November 1878 in Betrieb. Um einen Eindruck vom desaströsen Fortgang des Versuches zu erhalten, soll Hüttenmeister Bauer zu Wort kommen:

Nach etwa zehnstündigem Säureeinlauf (...) erhielt auch die zweite Zersetzungsretorte Risse und mußte ebenfalls ausgeschaltet werden. Die Zersetzung wurde nun mit der letzten Retorte allein fortgesetzt, doch auch diese hatte nach dem weiteren Verlauf von 8 Stunden ebenfalls derartige Sprünge erhalten, daß der Säureeinlauf (...) abgestellt werden mußte.¹⁵

Alle Dicht- und Reparaturversuche blieben erfolglos, so dass man sich letztlich zu der Erkenntnis durchringen musste, dass die Zersetzung der Englischen Schwefelsäure, anders als bei Winklers Laboratoriumsanlage, im Großen nicht beherrschbar ist.¹⁶

Schon am 10. März 1878, also gut 6 Monate vor Inbetriebnahme der zweiten Versuchsanlage, hatte Winkler dem Oberhüttenamt Röstgase statt Schwefelsäure als Rohstoff für das Kontaktverfahren empfohlen. Allerdings wies er sehr nachdrücklich auf die zerstörerische Wirkung des Arsens auf den Platinkatalysator hin und stellte die vollständige Entstaubung des Röstgases als essentielle Voraussetzung für den Erfolg dieses neuen Ansatzes heraus. Die dabei zu erwartenden technischen Schwierigkeiten waren es denn auch, die das Oberhüttenamt zunächst noch an der Zersetzung der Säure festhalten ließ. Das furiose Scheitern der zweiten Anlage bewog nun Merbach und Bauer dazu, auf Winklers Vorschlag

einzugehen. Immerhin konnten so nicht nur der problematische Zersetzungsprozess umgangen, sondern auch die Herstellungskosten für die Englische Schwefelsäure eingespart werden. Doch ein neuerliches, nicht vorhersehbares Ereignis sollte alle an den Versuchen Beteiligten an dieser an sich richtigen und vorausschauenden Entscheidung zweifeln lassen.

Schockierende Nachricht

Am 12. Dezember 1878 erhält Kurt Merbach einen Brief, dessen Inhalt ihn nicht nur aufwühlt, sondern beinahe schockiert. Ein in Dresden ansässiger Ingenieur Röber bietet dem Oberhüttenamt ein Verfahren zur Herstellung von Oleum an, das alle bisherigen Versuche ad absurdum zu führen scheint. So heißt es in dem Brief: „Der Prozess ist so einfach, so billig, die erforderliche Temperatur so niedrig und das Anlagekapital so gering, dass sämtliche übrige Verfahren durch dieses weit überflügelt sind“.¹⁷ Als Röber noch ausführte, dass in Kalk bei Köln bereits eine Fabrik nach dem als ‚Woltersches Verfahren‘ bezeichneten Prozess arbeite, und deren Besichtigung anbot, hielt es den Oberhüttenverwalter keinen Augenblick länger auf seinem Platz. Unverzüglich informierte er seinen Freund Winkler von der neuen Entwicklung.

Wie ernst auch dieser die Angelegenheit einschätzte, zeigt die Tatsache, dass beide nur wenige Tage später, am 16. Dezember 1878 in Begleitung Röbers nach Kalk reisten, um das vermeintliche Wunderverfahren in Augenschein zu nehmen. Allerdings trat, in Kalk angekommen, sehr schnell Ernüchterung und Erleichterung zugleich ein. Wie Winkler später über die Reise berichtet,¹⁸ entpuppte sich die vermeintliche Anhydridfabrik als eine provisorisch eingerichtete Investitionsruine aus der Gründungsperiode des Deutschen Reiches. Von einer kontinuierlichen Produktion konnte nicht die Rede sein; selbst das Ansinnen, sein Verfahren den Gästen probeweise vorzuführen, setzte Dr. Wolters in Verlegenheit.

Trotz des eher unseriösen Eindrucks befasste sich Clemens Winkler unvoreingenommen mit dem offerierten Patentprozess. Demnach stellte Wolters Natriumpyrosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$) durch Einwirkung von Englischer Schwefelsäure auf Glaubersalz (Na_2SO_4) über das entsprechende Hydrogensulfat her. Mit Magnesiumsulfat erhitzt, wird schon bei etwa 500°C das begehrte Schwefeltrioxid freigesetzt. Die anderen Zersetzungsprodukte können erneut in den Kreislauf zurückgeführt werden.¹⁹ Zwar bezeichnet Winkler den Prozess als „interessant“, doch wird den Freibergern schnell klar, dass die Methode, bei der sich Analogien zur Oleumbrennerei aufdrängen, ebenso wie diese für die Überführung in einen

industriellen Maßstab wenig geeignet ist. Als Konsequenz entschließt sich das Oberhüttenamt, den bereits begonnen Weg der Verwertung von Röstgasen zügig weiter zu verfolgen.

Trotz dieser weitsichtigen Entscheidung soll nicht unerwähnt bleiben, dass nicht nur das Woltersche, sondern auch einige ähnliche Verfahren patentiert und bis etwa 1890 teilweise in größerem Umfang betrieben wurden (z.B. Chemische Fabrik Einergraben bei Barmen, heute Wuppertal). Den böhmischen Vitriolbrennern erwuchs so eine durchaus ernstzunehmende Konkurrenz. Gegen den sich dann immer stärker etablierenden Kontaktprozess konnten sich die Hydrogensulfatverfahren allerdings nicht behaupten. Der letzte böhmische Galeerenofen wurde erst im Jahre 1900 aufgelassen.²⁰

Maßstäbe im Geheimen

Mit dem Röstprozess wird das Ziel verfolgt, die Erze von ihrem Schwefel- und Arsengehalt zu befreien, um sie in weiteren metallurgischen Schritten auf ihre Wertmetalle verarbeiten zu können. Die Röstgase enthalten neben Schwefeldioxid also auch immer Arsen (vorwiegend As_2O_3) und weitere staubförmige Bestandteile. Für den unempfindlichen Bleikammerprozess genügen Flugstaubkanäle oder ab etwa 1920 Elektrische Gasreinigungen (EGR), um die Hauptmenge des Arsens abzuscheiden. Gerät der Gehalt des giftigen Halbmetalls in der Kammersäure dennoch zu hoch, bedient man sich zu dessen Beseitigung der nachträglichen Fällung mit Schwefelwasserstoff. Der Platinkontakt indes wird schon durch geringe Arsenmengen beeinträchtigt bzw. völlig unwirksam. Somit ist nachvollziehbar, dass die Abscheidung des Flugstaubes die größte Herausforderung bei der Verwertung von Röstgasen durch den Kontaktprozess darstellt.

Für den ersten Versuch wurden daher auch nicht einheimische Kiese, sondern spanische Rio-Tinto-Erze, die vergleichsweise arsenarm sind, herangezogen. Als die Anlage am 1. Februar 1879 den Betrieb aufnahm, war sie mit hoher Wahrscheinlichkeit die erste ihrer Art. Jedenfalls rückten die BASF nicht vor 1881 und Höchst sogar erst 1887 von der Säurezersetzung ab und gingen ebenfalls zur Nutzung von Röstgasen über.²¹ Durch mehrere Filter, gefüllt mit Reisig, Stroh, und Baumwolle, und schließlich eine Nasswäsche mit Schwefelsäure gelang eine annähernd vollständige Abscheidung des Flugstaubes. Zügig wurde die zunächst sehr einfache Konstruktion verbessert. So trieb ab 15. Februar eine Dampfmaschine den bisher sehr primitiv von Muskelkraft bewegten Saugzugventilator an.

Schon Ende März 1879 war das Zutrauen der Beteiligten zu ihrer Anlage so weit gewachsen, dass man sich sogar für den Einsatz Freiburger Kiese entschied. Kurze Zeit später stand fest, dass das Entstaubungsproblem beherrschbar ist.

Jetzt, da man sich in Muldenhütten zu recht auf dem richtigen Weg wähnte, begann eine Periode intensiver technologischer Entwicklungsarbeiten. So erzielten die Hüttenwerker durch Temperierung der Röstgase, eine günstige Lagerung des Kontaktes sowie der Einführung eines Vorkontaktes eine bisher im Großen nicht erreichte Ausbeute von 50%. Die Abscheidung des Anhydrids in Tourills wurde zugunsten der vollständigen Absorption mittels Schwefelsäure aufgegeben. Die Resultate waren so überzeugend, dass man am 13. Dezember 1879 das Versuchsstadium für beendet erklären und in den Regelbetrieb übergehen konnte. Bis zum 26. Juni 1880 lieferte die Anlage 725 Zentner Oleum bester Qualität. Auch die ökonomischen Erwartungen schienen sich zu erfüllen. Immerhin lagen die Selbstkosten mit 8 Mark pro Zentner bei nur der Hälfte des Preises, den die böhmischen Oleumbrenner für ihr Produkt zu diesem Zeitpunkt berechneten.²²

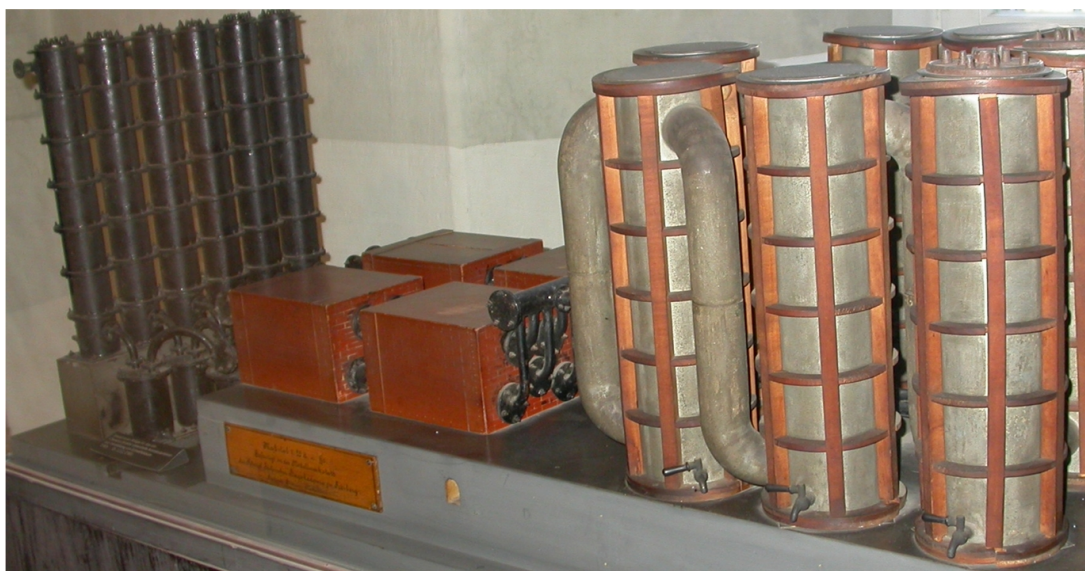


Abb. 7: Da von der Kontaktanlage in Muldenhütten nichts erhalten blieb, ist ein originalgetreues Modell derselben, das sich in der Sammlung hüttenmännischer Modelle der TU Freiberg befindet, als ein umso wertvolleres Zeugnis der Industriegeschichte zu bewerten. V.r.n.l.: Filtertürme zur Röstgasentstaubung, je zwei Vorwärm- und Kontaktöfen mit fünf Röhren, anschließend drei doppelte Absorptionstürme. Der Aufbau entspricht der Anlage, wie sie seit 1882 bestand. Maßstab 1:25. Vgl. Corinna Wobbe, Sammlung der Hüttenmännischen Modelle an der Bergakademie Freiberg, Diachron-Verlag (Berlin 2013).

Eine wiederum verbesserte und nunmehr zwei Kontaktöfen umfassende Anlage ging am 3. Oktober 1881 in Betrieb. Nun konnten durchschnittlich 12 Zentner

Oleum mit 45% SO₃ pro Tag erzeugt werden. Eine weitere Neuerung war die Einführung des platinieren Bimssteins als Katalysator (1883), der weniger Edelmetall erfordert und im Laufe des Betriebes nicht so stark verdichtet wird und damit an Wirksamkeit verliert, wie die Asbestwolle. Als noch günstiger erwiesen sich Röhren bzw. Kugeln aus unglasiertem Porzellan, die ab 1888 bzw. 1891 als Trägermaterial für die Platin-Verwendung fanden. Im Jahr 1888 produzierte die Anlage erstmals auch gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure für die bei Hilbersdorf gelegene Dresdener Dynamitfabrik. Sie war nun günstiger durch die Kontakanlage als über den Weg der Aufkonzentrierung von Bleikammersäure herzustellen. Ab 1892 betrug die tägliche Produktion schon 2,5t Anhydrid pro Tag, bei einer Ausbeute von 60 %.

Obwohl die großartigen Erfolge der Freiburger Hüttenwerker Maßstäbe bei der Etablierung des Kontaktverfahrens setzten, sorgte eine strenge Geheimhaltung dafür, dass sie der Fachwelt fast gänzlich verborgen blieben. Lediglich mit einer Firma kam es während der Entwicklungsarbeiten zu einem begrenzten Erfahrungs- und Technologieaustausch und auch dieser war lediglich auf eine Fehleinschätzung des Dresdener Finanzministeriums zurückzuführen.

Folgenschwerer Fehler

Um wenigstens aus einem Teil seiner umfangreichen Forschungsarbeiten wirtschaftlichen Nutzen ziehen zu können, hatte sich Clemens Winkler im März 1878 entschlossen, ein Patent auf die Herstellung seines Platinkatalysators anzumelden.²³ Unterstützt wurde er dabei aber nicht etwa vom Finanzministerium oder dem Oberhüttenamt, denen ein Patenterwerb wohl zu kostspielig erschien, sondern von Robert Hasenclever (1841-1902), dem Generaldirektor der chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg bei Aachen. Dem aufgrund seiner vielfältigen Verdienste um die Entwicklung der anorganischen Großindustrie hoch geachteten Rheinländer war das Thema alles andere als fremd. Im Zusammenhang mit der bei der Rhenania betriebenen Sodafabrikation nach dem Leblanc-Verfahren hatte er sich ausgiebig mit der Herstellung von Schwefelsäure befasst.²⁴ Mit dem Erwerb des Winklerschen Patentes gedachte er die Produktpalette der Stolberger Firma um Schwefelsäureanhydrid zu erweitern, um frühzeitig von einem wachsenden Markt partizipieren zu können. Und tatsächlich hatte sich die Rhenania, als das Kaiserliche Patentamt dem Antrag entsprach und ab 21. September 1878 das D.R.P. 27787 mit dem Titel „Verfahren zur Herstellung und Anwendung besonders wirksamer Kontaksubstanzen“²⁵ erteilte, die Rechte an dem für den Kontaktprozess essentiellen Verfahren gesichert.

Das Oberhüttenamt fand sich nun in der unkomfortablen Situation wieder, Patentgebühren für jeden Zentner in Muldenhütten produzierten Oleums an die Rhenania entrichten zu müssen. Das war umso bitterer, als alle maßgeblichen Entwicklungsarbeiten von den Muldener Hüttenwerkern geleistet worden waren. Bis zum Ablauf des Patentschutzes 1893 wurden so Zahlungen von 65.171 Mark fällig: eine weit höhere Summe, als das Königliche Finanzministerium in die Entwicklung des Kontaktprozesses investiert hatte.

KAISERLICHES PATENTAMT.

Berlin W. den 9^{ten} *Januar* 1879.

P. A. № 27787.

Es wird ersucht, bei der Beantwortung
vorstehende Bestimmungen anzugeben.



Auf Grund Ihrer am 20^{ten} *September* 1878 hier eingegangenen
Anmeldung hat das Patentamt über die Ertheilung des nachgesuchten Patentes
Beschluss gefasst. Durch diesen Beschluss wird Ihnen ein Patent ertheilt auf:
*ein Verfahren der Gefällung und Umwandlung
des Platin-Nachmittels in katal. Substanzen.*

Das Patent läuft vom 21^{ten} *September* 1878 ab. Sie wollen
spätestens in drei Monaten nach Empfang dieser Eröffnung die gesetzliche Gebühr
von M. 30 an die Kasse des Patentamts einzahlen, wofern das Patent nicht wieder
erlöschen soll. Die Gebühren für die folgenden Patentjahre werden jedesmal
am 21^{ten} *September* fällig und müssen, wofern das Patent nicht
erlöschen soll, jedes Mal spätestens in drei Monaten von dem angegebenen Tage
ab gerechnet, an die Kasse des Patentamts eingezahlt werden.

Eine Urkunde über das Patent wird Ihnen zugehen, sobald der Druck der
Patentschriften erfolgt ist.

Kaiserliches Patentamt. Abtheilung II

Winkler

An

Herrn Dr. Clemens Winkler

in *Freiberg*.

Abb. 8: Mit diesem Schreiben des Kaiserlichen Patentamtes wird Clemens Winkler der patentrechtliche Schutz auf das Herstellungsverfahren des Platin-Katalysators gewährt. Aus der Patentschrift geht hervor, dass Winkler auch mit anderen Metallen experimentiert hatte und er sich die Anwendung der Katalyse nicht nur auf den Kontaktprozess beschränkt vorstellte. Da sich die Patenturkunde selbst nicht im Nachlass Clemens Winklers findet, ist es nicht unwahrscheinlich, dass diese bei der Rhenania in Stolberg hinterlegt war.

Durch die beschriebenen Umstände kam es in den Jahren 1880-1893 zu einem eher verhaltenen Technologieaustausch zwischen beiden Unternehmen, aus dem die Rhenania den größeren Nutzen ziehen konnte, da sie mit der technischen Umsetzung des Kontaktverfahrens stets deutlich hinter den Muldener Hütten zurückblieb. Mitunter sprang das Freiburger Staatsunternehmen sogar für Lieferverpflichtungen der Stolberger ein. Jedenfalls wähten sich beide Betriebe in der trügerischen Sicherheit, den deutschen Absatzmarkt für Oleum unter sich aufteilen zu können. Während Oberhüttenverwalter Merbach und Generaldirektor Hasenclever 1889 um die Verkaufrechte östlich und westlich des 29. Längengrades von Ferro (etwa Linie Schwerin-Erfurt-München) feilschten, schickte sich eine andere Firma an, nach dem Anhydridmonopol zu greifen.

David gegen Goliath

Am 28. September 1893 traf in Freiberg ein Schreiben aus Ludwigshafen ein, das den Beamten des Oberhüttenamtes die Realität vor Augen führte. Carl Glaser (1841-1935), seines Zeichens Direktor der in kurzer Zeit zum chemischen Großunternehmen aufgestiegenen BASF, findet deutliche Worte für sein Anliegen. So heißt es in dem Schreiben: „wir (sind) entschlossen, unseren Absatz in diesem Artikel [Schwefelsäureanhydrid, d.V.], welchen wir vorteilhaft fabricieren, auszudehnen und den Kampf mit der Concurrenz aufzunehmen.“²⁶ Glaser hielt auch mit einem Verständigungsvorschlag, wie er es nannte, nicht hinter dem Berg. Er empfahl die Produktion in Muldenhütten zugunsten der BASF einzustellen und die Kunden künftig mit Oleum aus Ludwigshafen zu beliefern. Mit dem Hinweis, dass die Rhenania einem ähnlichen Vorschlag bereits entsprochen habe, verlieh er seinem Anliegen Nachdruck.

Im Oberhüttenamt blieb man zunächst erstaunlich gelassen. Freundlich aber bestimmt wurde das Ansinnen aus der bayerischen Pfalz zurückgewiesen. Dennoch gestaltete sich der Kampf mit dem Chemiegiganten zunehmend schwierig. Im Juli 1894 gab die Rhenania tatsächlich ihre Anhydridproduktion zugunsten der BASF auf.²⁷ Nur ein Jahr später waren die Preise so weit gefallen, dass sich auch in Muldenhütten kein Geld mehr mit Oleum verdienen ließ. Die interimswise Stilllegung der Kontaktanlage bereitete der Hütte aber kaum Schwierigkeiten, konnten doch die Röstgase genauso gut zu Bleikammersäure verarbeitet werden, die nach wie vor ihren Absatz fand. Ab 1896 schienen sich die Ludwigshafener mit dem kleinen, renitenten Konkurrenten in Freiberg abgefunden zu haben, jedenfalls arbeitete die Kontaktanlage nun wieder und erfuhr sogar noch einige Verbesserungen.

Die Vorreiterrolle hatte man inzwischen allerdings verloren. Die Patente der BASF, der Farbwerke Höchst u.a., konnte man nur noch zur Kenntnis nehmen. Wichtige Weiterentwicklungen, wie die Notwendigkeit der Kühlung des Kontaktes, Einbringen eines Luftüberschusses sowie die Anwendung des Gegenstromprinzips zur Vorwärmung der Röstgase, die nun eine fast quantitative Umsetzung des Schwefeldioxides ermöglichten, wurden durch Ingenieure der genannten chemischen Großunternehmen realisiert. Während die BASF schon im Jahr 1899 nicht nur Oleum, sondern nahezu ihre gesamte Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren herstellte, wurde der Kammerprozess in Höchst zugunsten der neuen Technologie erst im Zeitraum 1911-1914 stark zurückgefahren.²⁸ Die Zeit bis zum Ende des ersten Weltkrieges überdauerten die letzten Bleikammern allerdings nur deshalb, weil sie zur Aufarbeitung verbrauchter Nitriersäure aus der Sprengmittelherstellung herangezogen wurden.²⁹

Anerkennung und unrühmliches Ende

Obwohl es nach den vorliegenden Unterlagen³⁰ erst im Jahre 1900 zu einem Kontakt zwischen Clemens Winkler und Rudolf Knietsch gekommen zu sein scheint, war man sich bei der BASF durchaus bewusst, welche Bedeutung Winklers Veröffentlichung vom Oktober 1875 für die Entwicklung des Kontaktverfahrens hatte. So trug die Ludwigshafener Firma dem Freiburger Professor im April 1899 einen jährlichen Ehrensold von 5000 Mark an – eine überzeugende Anerkennung. Immerhin fiel sein reguläres Beamtengehalt deutlich niedriger aus.

Rückblickend bestehen Clemens Winklers Verdienste darin, die technische Umsetzung des Kontaktverfahrens initiiert, einen wirksamen Katalysator entwickelt, als erster Röstgase als Rohstoff vorgeschlagen und schließlich die Giftwirkung des Arsens auf den Katalysator von Anfang an klar herausgestellt zu haben. Ihn als Begründer der modernen Schwefelsäureindustrie zu bezeichnen, ist daher keineswegs übertrieben.

Weniger gewürdigt wurden dagegen die Leistungen der Muldener Hüttenwerker.³¹ Sie sind um so höher zu bewerten, als die zur Verfügung stehenden Mittel nur sehr bescheiden ausfielen.³² Nach den vorliegenden Akten wurden noch heute gültige Prinzipien des Kontaktverfahrens wie die Hintereinanderreihung zweier oder mehrerer Katalysatoren, die Einhaltung einer günstigen Reaktionstemperatur (für den Pt-Katalysator 400°C), die Kugel als geeignete Form des Katalysatorträgermaterials und die Absorption des Anhydrids in mit Schwefelsäure beriesel-

ten Türmen zuerst oder zumindest auch in Muldenhütten gefunden und technisch umgesetzt.

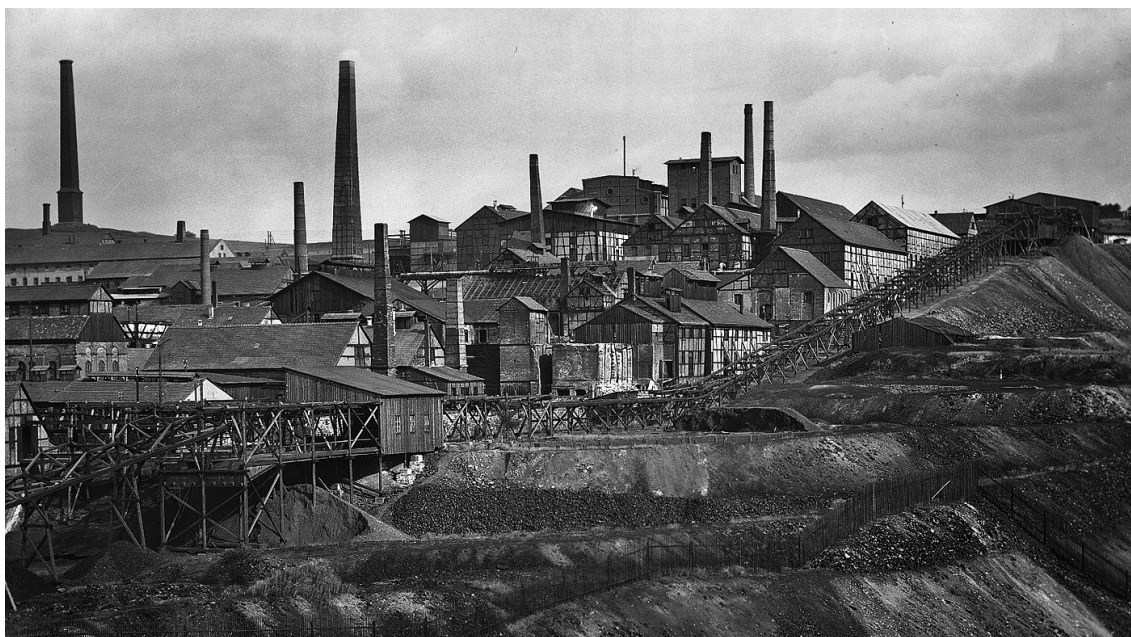


Abb. 9: Die Schwefelsäurefabrik wurde von der großen Bleikammeranlage dominiert. Hier fand aber auch die Anhydridproduktion nach dem Kontaktverfahren ihr Unterkommen. Die Aufnahme aus dem Jahr 1927 wurde freundlicherweise von Franz-Peter Kolmschlag (Freiberg) zur Verfügung gestellt.

Jedenfalls wird die Funktionalität und Wirtschaftlichkeit der Freiburger Kontaktanlage durch den Fakt belegt, dass sie sich noch lange gegen die Konkurrenz der chemischen Großindustrie behaupten konnte. Über den Zeitpunkt der Einstellung der Oleumfabrikation in Muldenhütten geben die Akten im Bergarchiv Freiberg keinen Aufschluss. Der letzte Nachweis über die Produktion von Schwefelsäureanhydrid findet sich im Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen für 1919. Sicher ist, dass das Anhydridgebäude im Jahre 1928 im Rahmen staatlich subventionierter Notstandsarbeit als Arbeitsbeschaffungsmaßnahme abgebrochen wurde. Ein unrühmliches Ende für eine Anlage, die den Weg in die moderne Schwefelsäureherstellung wies.

| Chronologie des Freiburger Kontaktverfahrens in Stichpunkten | |
|---|--|
| 09.10.1874: | Winkler regt die Oleumerzeugung aus künstlich hergestelltem Eisenvitriol an. |
| Winter 1874/75: | Winkler erzeugt Anhydrid aus Englischer Schwefelsäure in einer Laboranlage. |
| Okt. 1875: | Die Veröffentlichung „Versuche über die Überführung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid“ erscheint und erregt großes Aufsehen. |
| 1875/1876: | Im Hüttenlabor werden Versuche zum Kontaktprozess durchgeführt. |
| 22.03.1877: | In Muldenhütten geht die erste Versuchsanlage in betrieb. Im November werden die Versuche zunächst abgebrochen. Als größtes Problem erweist sich die Säurezersetzung. |
| 10.03.1878: | Winkler empfiehlt dem Oberhüttenamt den Einsatz von Röstgasen und Luft, weist aber ausdrücklich auf die Schädlichkeit des Arsens hin. Von einem Luftüberschuss rät er wegen des vermeintlich schädlichen Verdünnungseffektes ab. |
| 20.09.1878: | Winkler wird das D.R.P. 27787 auf die Herstellung des Katalysators erteilt. Die Rhenania erwirbt die Rechte an dem Patent. |
| 01.11.1878: | In Muldenhütten geht die zweite Versuchsanlage in betrieb. Abbruch des Versuchs Ende November und Abrücken von der Säurezersetzung. |
| Dez. 1878: | Vorversuch mit Röstgasen in Muldenhütten. Das Entstaubungsproblem wird als beherrschbar eingeschätzt. |
| 16.12.1878: | Winkler und Meerbach besichtigen Wolters Anhydridfabrik in Kalk. Ein Erwerb des Wolterschen Patents wird nicht in Betracht gezogen. |
| 01.02.1879: | In Muldenhütten geht die dritte Versuchsanlage, jetzt erstmals unter Nutzung von Röstgasen in betrieb. Gute Resultate. |
| Mai-Nov. 1879: | Mehrere Verbesserungen werden umgesetzt: U. a. Einführung des Vorkontaktes, Aufgabe der Tourill- Kondensation zugunsten von Absorptionstürmen. Es werden über 50% Vereinigungsgrad erreicht. |
| 13.12.1879: | Die Kontaktanlage nimmt den Regelbetrieb auf. |
| 26.06.1880: | Positive Bilanz des ersten Regelbetriebshalbjahres. Die Anlage stellt sich als technologischer und wirtschaftlicher Erfolg dar. |
| 25.07.1880: | Abschluss eines Patentvertrages zwischen dem Oberhüttenamt und der |

| | |
|--------------------|---|
| | Rhenania. Für jeden Zentner in Muldenhütten produzierten Anhydrids werden 3 Mark Gebühren fällig. |
| 03.10.1881: | Eine neue Anlage mit doppelter Kapazität geht in betrieb. Die alte Anlage läuft parallel weiter. |
| Nov. 1881: | Muldenhütten springt für Lieferverpflichtungen der Rhenania an Bayer in Elberfeld ein. Erst ab Februar 1882 kommt bei der Rhenania eine stabile Anhydridproduktion in Gang. Die Gesteungskosten sind aber höher als in Freiberg. |
| 1883: | Platinierter Bimsstein ersetzt den Asbest-Katalysator, höhere Standzeit (>1 Jahr). |
| 1884: | Die Anlage wird um je einen Vorwärm- und Kontaktofen und einen vierten Absorptionsturm erweitert. |
| 1885: | Hüttenmeister Thiele regt die nochmalige Umsetzung der aus der Kontaktanlage abziehenden Restgase an. Drei Jahre später wird ein solcher Doppelkontaktversuch erfolgreich durchgeführt (97% Ausbeute), aber nicht in den Regelbetrieb übernommen, da die Verwertung der Kontakt-Restgase in der Bleikammer als wirtschaftlicher darstellt. Für das Doppelkontaktprinzip wird den Farbwerken Höchst 1900 ein Patent erteilt. |
| 1888: | Der Bimsstein wird durch plattinierte Porzellanröhrchen ersetzt. Erstmals wird mit der Kontaktanlage gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure erzeugt. |
| 1889: | Der günstige Einfluss eines Luftüberschusses auf das Ausbringen wird experimentell erkannt, spielt aber für den Regelbetrieb keine Rolle. Auch die schädliche Wirkung der Reaktionswärme auf das Ausbringen wird festgestellt. Die Rhenania und Muldenhütten wollen ihre Absatzgebiete in Deutschland aufteilen. |
| 1890: | Zwei neue Absorptionstürme werden errichtet. Die Jahresproduktion beträgt nun knapp 200t Anhydrid. |
| 1891: | Plattinierte Porzellan-Kugeln werden als Katalysatorträger eingesetzt. |
| Feb. 1892: | Die Anlage produziert mit vier Vereinigungsöfen bis zu 2,5t Anhydrid am Tag. |
| 1893: | Die BASF verlangt die Einstellung der Anhydridproduktion zu ihren Gunsten |
| 1894: | Die Rhenania stellt ihre Produktion zugunsten der BASF ein. |

| | |
|-----------------|---|
| 1895: | Niedrige Anhydridpreise zwingen Muldenhütten zur Produktionsunterbrechung. |
| 1896: | Durch Temperierung des Katalysators werden 73% Vereinigung im Regelbetrieb erreicht. |
| um 1900: | Angeregt durch die Patente der BASF und von Höchst wird die Anlage nochmals ergänzt und weiterentwickelt |
| 1907: | Die Anhydridanlage arbeitet mit gutem Gewinn, es wird auch konzentrierte Schwefelsäure erzeugt. Mit zwei Mann Belegschaft wird in zwei Schichten durchschnittlich 1t SO ₃ pro Tag hergestellt. |
| 1919: | Letztmaliger Nachweis einer Anhydridproduktion in Muldenhütten. |
| 1928: | Abriss des Anhydridgebäudes im Rahmen staatlich subventionierter Notstandsarbeit. |
| 1939: | In Muldenhütten wird wieder eine Schwefelsäurekontakanlage errichtet. |

Summary

At the end of the nineteenth century, the synthetic production of alizarin and other dye products rose abruptly. For the synthesis of these fuming sulfuric acid (oleum) was required. The existing oleum plants in Bohemia were inadequate to meet the demand and the acid received by Chamber process was too weak for this approach. The direct oxidation of SO₂ to SO₃ by means of a contact substance seems to offer a solution. In 1875 Clemens Winkler, professor of chemistry in the royal School of Mining at Freiberg, Saxony, published a paper which became the key-publication for commercial use of the Contact Sulfuric Acid Process. Companies such as the BASF or Hoechst developed the process up to an industrial scale. Records in the Bergarchiv Freiberg show that in the state owned Muldener Smelting Works near Freiberg made important steps on the way to the modern contact process. Undoubtedly the first commercial contact plant was working in 1879 at Muldenhuetten.

- ¹ Rudolf Knietsch, „Ueber die Schwefelsäure und ihre Fabrication nach dem Contactverfahren“, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 34, (1901), 4069-4115.
- ² Clemens Winkler, „Versuche über die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid durch Contactwirkung behufs Darstellung von rauchender Schwefelsäure“, Dinglers polytechnisches Journal 218, (1875), 128-139.
- ³ D.R.P. 113932, „Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.“ Kaiserliches Patentamt, Berlin 03.06.1898. Das Patent beschreibt einen vertikal aufgestellten Kontaktapparat, der die Abführung der Reaktionswärme der SO₂-Oxidation ermöglicht. – D.R.P. 105876, „Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.“ Kaiserliches Patentamt, Berlin 06.01.1898. Einführung des Gegenstromprinzips bei der katalytischen Oxidation von Schwefeldioxid.
- ⁴ Bergarchiv Freiberg, Bestand 40035, Nr. 0487, 0488 und 0489.
- ⁵ Ebd.
- ⁶ Ebd.
- ⁷ Höchst kaufte das verbesserte Winklersche Verfahren 1882 von der Fa. Emil Jacob in Kreuznach und betrieb es bis 1886.
- ⁸ Das englische Patent mit der Nummer 3278 wurde im März 1876 veröffentlicht.
- ⁹ Die Ausführungen Squires und Winklers sind in: Industrie-Blätter XV, Nr. 20, 181 gegenübergestellt.
- ¹⁰ Wilhelm Ostwald, „Bunsen-Gesellschaft?“ Zeitschrift für Elektrochemie, 8 (1902), 154-155.
- ¹¹ Leonard Friedman, Samantha Friedman, The history of the contact Sulfuric Acid Process (Boca Raton, FL 2008).
- ¹² Bruno Waeser, Lunges Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. 3 (Braunschweig 1930).
- ¹³ Knietsch (1901) [wie Anm. 1].
- ¹⁴ Clemens Winkler, „Zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure“, Dinglers polytechnisches Journal 223 (1877), 409-415.
- ¹⁵ Bergarchiv Freiberg, Bestand 40035, Nr. 0487, 0488 und 0489.
- ¹⁶ Wenigen anderen Unternehmen, wie Squire und Messel in London oder Emil Jacob in Kreuznach gelang es, die Säurezersetzung einigermaßen zu beherrschen und solche Anlagen z.T. über mehrere Jahre zu betreiben. Auch in Höchst arbeitete man von 1882-1886 nach diesem Verfahren. Problematisch blieben der hohe Brennstoffverbrauch sowie der Einsatz der preisintensiven 96%igen Schwefelsäure als Rohstoff.
- ¹⁷ Bergarchiv Freiberg, Bestand 40035, Nr. 0487, 0488 und 0489.
- ¹⁸ Ebd.
- ¹⁹ Waeser, Lunges Handbuch (1930) [wie Anm. 12].
- ²⁰ Ebd.

- ²¹ Hoechst AG, Vom Kammerverfahren zum Kontaktprozeß 1880-1914, Dokumente aus Hoechst-Archiven, Bd. 47 (Frankfurt/M. 1975).
- ²² Bergarchiv Freiberg, Bestand 40035, Nr. 0487, 0488 und 0489.
- ²³ Winkler fühlte sich dem Oberhüttenamt so verbunden, dass er sich für das Patentansinnen mit dem Hinweis auf die Versorgungssicherheit seiner Angehörigen rechtfertigen zu müssen glaubte. Später versuchte er die Höhe der Patentgebühren für das Oberhüttenamt durch Verhandlung mit der Rhenania so gering wie möglich zu halten. Hinweise, dass er jemals Zahlungen für sein Patent von der Rhenania erhielt, konnten nicht gefunden werden. Vermutlich hatte ihn die Stolberger Firma lediglich bei der Patentnahme unterstützt.
- ²⁴ Hasenclever führte 1869 in Stolberg ein Verfahren zur Gewinnung von Schwefelsäure aus den Röstgasen der Zinkblende ein. Dem Beispiel folgten später viele Zinkhütten.
- ²⁵ Die Patentanmeldung findet sich im Nachlass Clemens Winklers, der von der Universitätsbibliothek Freiberg aufbewahrt wird.
- ²⁶ Bergarchiv Freiberg, Bestand 40035, Nr. 0487, 0488 und 0489.
- ²⁷ Die Rhenania ging 1928 in der Kali Chemie AG auf, deren Aktienmehrheit 1954 von der belgischen Solvay übernommen wurde. Das Werk Stolberg wurde im zweiten Weltkrieg fast vollständig zerstört und nicht wieder aufgebaut.
- ²⁸ Knietsch, „Ueber die Schwefelsäure“ (1901) [wie Anm. 1].
- ²⁹ Hoechst AG, Vom Kammerverfahren (1975) [wie Anm. 21].
- ³⁰ Im Nachlass Winklers findet sich eine Visitenkarte Rudolf Knietschs, die auf den 8. September 1900 datiert ist.
- ³¹ Franz-Peter Kolmschlag, Sieben Jahrhunderte Hüttenstandort Muldenhütten (Freiberg 2010).
- ³² Im Gegensatz zu den wenigen zehntausend Mark, die in Muldenhütten aufgewendet wurden und wo die Forschungsarbeiten quasi nebenbei stattfanden, investierten die Farbwerke Höchst rund eine halbe Million Mark in die Entwicklung des Kontaktverfahrens.¹⁶ Gewiss war die Summe bei der BASF nicht geringer.