Schwefelsäureherstellung in vorund frühindustrieller Zeit

Ein archäologischer Bodenfund aus der Schweiz

Peter Kurzmann

Im Magazin der Kantonsarchäologie Schaffhausen (SH) liegen etwa 3000 Keramikobjekte, die 1999 bei der Freilegung von Abfallgruben in der Schaffhauser Altstadt, Fischerhäuserstr. 55/57 geborgen wurden. Eine vollständige Bearbeitung des in die erste Hälfte des 19. Jahrhunderts datierten als geschlossen anzusehenden Fundes konnte bisher nicht erfolgen. Die von Andreas Heege durchgeführten katalogisierenden Vorarbeiten mussten aus finanziellen Gründen abgebrochen werden, standen dem Autor der vorliegenden Arbeit jedoch zur Verfügung. Er erhielt die Gelegenheit, sich als Archäochemiker eingehend mit den offensichtlich funktionalen Objekten zu befassen. Sie gehören in den Kontext eines chemischen Laboratoriums des 18./19. Jahrhunderts.

Abbildung 1 zeigt einen Überblick über den größten Teil des Fundes.

Da eine archäologische Publikation des umfangreichen Fundes wegen des damit verbundenen Aufwandes derzeit nicht möglich ist, wählten wir eine Teilpublikation der uns besonders interessant erscheinenden Objekte, die in irgendeiner Weise zusammenzupassen schienen. Abbildung 2a–d zeigt diese Teile, die sich schließlich mit einiger sachkundiger Phantasie zu einer Apparatur zusammensetzen ließen. Es muss jedoch betont werden, dass es bisher keinen vergleichbaren Fund gibt und somit keine Parallelen, die wie üblich in der Archäologie zum Vergleich herangezogen werden können. Der Fund kann nur aus sich heraus interpretiert werden mit allen sich daraus ergebenden Unsicherheiten. Abbildung 3 zeigt in einer Fotografie und in einer Zeichnung den erfolgten hypothetischen Zusammenbau.

Allmählich wurde nach Literaturrecherchen klar, wozu diese Apparatur dienen sollte – der Herstellung von Schwefelsäure.

Die vier Stutzen des Mittelteiles der Apparatur sind nicht gleich groß; sie besitzen innere Durchmesser von 63; 89; 73; 92 mm. Die gefundenen "Löffel" sind somit im Durchmesser zu klein, um beim Hineinstecken Halt zu finden. Auf die "Löffel" und die Öffnung im Fußteil ist später noch einmal zurückzukommen.



Abb. 1: Überblick über den größten Teil des Fundes. Foto: Kantonsarchäologie SH/K. Bürgin.

Schwefel und Schwefelsäure in früher Zeit

Schwefel kommt in Europa in elementarem Zustand, vor allem in Sizilien, vor und erweckte wegen seiner guten Brennbarkeit früh das Interesse der Waffeningenieure: die brennbare Masse des Griechischen Feuers enthielt Schwefel. Später bildete Schwefel einen wesentlichen Bestandteil des Schießpulvers.¹ In der mittelalterlichen Alchemie nahm der Schwefel eine zentrale Stellung ein, man stellte sich vor, dass alle Stoffe aus Schwefel und Quecksilber, diese allerdings in einer geistigen Form, zusammengesetzt sind (Quecksilber/Schwefel-Prinzip²); Paracelsus erweiterte dieses Prinzip noch durch das Salz, das ebenfalls als geistige Umschreibung zu verstehen war.³ Die leicht erfolgende Reaktion zwischen (männlich gedachtem) Schwefel und (weiblich gedachtem) Quecksilber zu Quecksilbersulfid führte zum Bild der "Chymischen Hochzeit".⁴

Wichtiger für den Fortschritt der praktischen Alchemie war die Entdeckung der Schwefelsäure ("Vitriolöl"), die durch oxidierende trockene Destillation von Eisenvitriol (Eisensulfat $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$) hergestellt werden konnte⁵ und ihrerseits die Herstellung von Salzsäure, Scheidewasser und Königswasser ermöglichte. Als Nebenprodukt bei der trockenen Destillation von Eisenvitriol wird Eisen(III)-oxid erhalten, das als Pompejanisch oder Venezianisch Rot ein begehrtes Pigment für die Malerei war. Die Herstellung dieser Chemikalien erfolgte zunächst nur in kleinen Mengen in Laboratorien oder Apotheken. Nachdem man weitere An-



Abb. 2a: Fußteil Inv.-Nr.32485 Höhe 205 mm; Durchm. außen 375 mm Nutzvolumen ca. 6-7 Liter

Abb. 2b: Mittelteil Inv.-Nr. 32487a Höhe 270 mm; Durchm. außen 350 mm Wandstärke 13-15 mm



Abb. 2c: Oberer Abschluss Inv.-Nr. 32488a Höhe 290 mm; Durchm. unten außen 320 mm



Abb. 2d: "Löffel" Inv.-Nr. 32497 Länge intakte Teile170 mm Max. Durchm. 47 mm (sachlich, aber nicht maßlich zu der Apparatur passend)

Abb. 2a–d: Die Teile, die sich zu einer Apparatur zusammensetzen lassen. Fotos Kantonsarchäologie SH/K. Bürgin

wendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen, besonders der Schwefelsäure, erkannte, stieg die Nachfrage. Man musste die Apparaturen vergrößern, sie und die Verfahren weiterentwickeln, um der steigenden Nachfrage gerecht zu werden und so gewinnbringend arbeiten zu können. Mit dieser frühindustriellen Fertigung entstand die chemische Industrie. Schwefelsäure war eines ihrer Schlüsselprodukte, das in wachsendem Umfang vielseitige Verwendung fand:



Abb. 3a, b: Foto und Zeichnung der zusammengebauten Apparatur. Gesamthöhe 755 mm. Kantonsarchäologie SH/K. Bürgin

- Herstellung von Salz- und Salpetersäure
- Neutralisieren von Baumwolle nach dem alkalischen Entfetten und Entharzen)⁷
- Herstellung von Chlor zum Bleichen von Leinen, Baumwolle, Jute⁸
- Metallverarbeitung, Herstellung von Kupfersulfat
- Herstellung von Soda nach Leblanc⁹
- Wollfärbung mit sulfuriertem Indigo¹⁰

Herstellung von Schwefelsäure aus Schwefel

Ein Weg zur Schwefelsäuregewinnung geht vom Schwefel aus, der bei der einfachen Verbrennung jedoch lediglich Schwefeldioxid SO_2 liefert, das Anhydrid der wenig brauchbaren schwefligen Säure, nicht das Anhydrid der Schwefelsäure SO_3 . Dieses kann durch Verbrennung von Schwefel in Gegenwart von Salpeter hergestellt werden, wie durch Versuche gefunden wurde. Apotheken praktizierten dieses Verfahren im Labormaßstab. Zu seiner Durchführung wurde ein Gemisch aus Schwefel und Salpeter zusammen mit etwas Werg auf einer Art Löffel in einem unten etwas Wasser enthaltendem Glasballon entzündet; das entstandene SO_3 löst sich (zunächst schwer) im Wasser und bildet Schwefel-

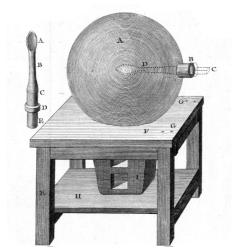


Abb. 4: Glasballon und Löffel für die Verbrennung von Schwefel mit Salpeter.¹³

säure. Der Verbrennungsvorgang muss vielfach wiederholt werden, um brauchbare Konzentrationen zu erhalten. Demachy¹² zeigt die in Abbildung 4 wiedergegebene Apparatur. Nachteilig war die umständliche, zeitraubende Prozedur des wiederholten Arbeitens mit einem einzigen Löffel. Auf dieser Abbildung ist auch zu erkennen, warum die röhrenförmigen Teile in Abbildung 2d als "Löffel" interpretiert werden, obwohl sie maßlich nicht zu der Apparatur passen.

Es liegt auf der Hand, dass die Glasballon-Apparatur, selbst bei Ballon-

größen von bis zu etwa 70 cm Durchmesser, nur für die Herstellung relativ kleiner Schwefelsäuremengen geeignet war. Auch waren die Glasballons stark bruchgefährdet. Bei der steigenden Bedeutung der Schwefelsäure als Grundchemikalie wird fähigen Geschäftsleuten und Chemikern die Idee zur Entwicklung effektiverer Apparaturen gekommen sein. Zunächst geschah dies durch die Anordnung vieler Glasballons in der Art eines Galeerenofens. Die Glasballons konnten durch Keramikgefäße ersetzt werden, deren Form zu der Bezeichnung *per campanam* für dieses Verfahren führte.

Diese Verfahren lieferten jedoch nur eine sehr verdünnte Schwefelsäure, die durch Destillation, entweder in einem einzelnen Destillatorium oder zur Kapazitätserhöhung in einer langen Reihe dieser Apparaturen nach Demachy (Abbildung 5) konzentriert werden musste.

Ein Destillatorium besteht in bekannter Weise aus einem Destillationskolben und dem darauf gesetzten Destillationshelm (hier einem Alembiken).

Der Schaffhauser Fund enthält die Fragmente von 5 unglasierten Alembiken aus rot brennendem Ton. Abbildung 6a, b zeigt in einer Fotografie und einer Zeichnung das am besten erhaltene Exemplar nach dem Zusammensetzen aus den Fragmenten.

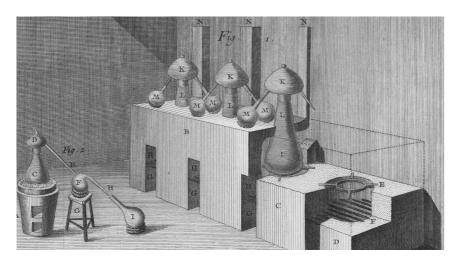


Abb. 5: Apparaturen für die Säure-Destillation¹⁴

Der Fund enthält leider keine Destillationsgefäße, auch nicht zu den 9 großen, schweren Destillationshelmen, von denen ein restauriertes Exemplar in Abbildung 7a, b gezeigt ist.

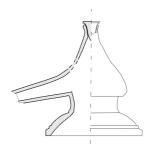
Diese Helme sind aus einem bräunlich brennenden Ton mit grau brennender dichter Engobe gefertigt, vielleicht in der Absicht, robustere, einfacher konstruierte Helme herzustellen, die keine Glasur benötigen.

Vielleicht aber bestand auch versuchsweise die Absicht, das alte Verfahren der trockenen Destillation von Eisenvitriol durchzuführen. Demarchy zeigt in Abbildung 8a, b eine hierfür geeignete Apparatur, die mit ihren sehr massiv wirkenden Teilen eine Anregung gegeben haben könnte.

Herstellung von Schwefelsäure aus Eisenvitriol

Voraussetzung für das wohl älteste Verfahren zur Schwefelsäureherstellung war die Verfügbarkeit von verwitterten pyrithaltigen Schiefern, die zur Isolierung des Eisenvitriols durch Auslaugen mit Wasser aufwendig aufgearbeitet werden mussten. Die anschließende trockene Destillation des Vitriols erfolgte in vielen einzelnen Reaktionsgefäßen, die nach Demarchy in einem langen Ofen angeordnet waren (Abbildung 8a, b). Dieser Ofen wurde wegen seiner äußeren Ähnlichkeit mit einer vielrudrigen antiken Galeere "Galeerenofen" genannt. Ein Tiegel mit Substanzresten in dem Fundkomplex kann einen Hinweis darauf geben, dass Untersuchungen zu diesem Verfahren durchgeführt wurden.





Abb, 6a, b: Ein unglasierter Alembik Inv.-Nr. 32545 Höhe 307 mm; Durchmesser unten außen 264 mm. Kantonsarchäologie SH/K. Bürgin

Die analytische Untersuchung von Substanzresten in zwei Tiegeln¹⁶

In zwei Tiegelfragmenten mit den Fundnummern 32593 bzw. 32612 befinden sich Substanzreste, deren Zusammensetzung Aufschluss über chemische Arbeiten geben könnte, die in dem ehemaligen Laboratorium durchgeführt wurden. In den Substanzen wurden durch Verbrennungsanalysen Kohlenstoff und Schwefel bestimmt. Zur Bestimmung weiterer Elemente, insbesondere der Metalle, wurden Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz-Analysen (λRFA) mit dem Gerät Bruker AXS S4 Pioneer durchgeführt (Vakuum, Rh-Anode, Pulverpresslinge). Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 kurz zusammengefasst.

Die RFA-Werte wurden in üblicher Weise auf 100 % normiert, stellen also nur angenäherte Werte dar, die jedoch für die vorliegende Bearbeitung völlig ausreichend sind.



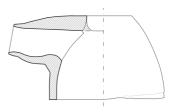
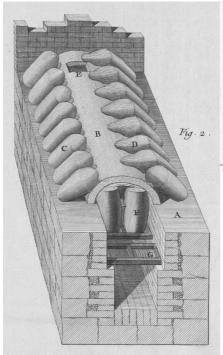


Abb. 7a, b: Ein großer, schwerer Destillationshelm Inv.-Nr. 32564 Höhe 230 mm; Durchmesser unten außen 335 mm; Wandstärke 20–25 mm. Kantonsarchäologie SH/K. Bürgin.

	Tiegel 32593	Tiegel 32612
	Rotschwarzer Sinterkuchen	Weiße und schwarze An- haftungen an der Tiegelwand
Verbrennungsanalyse	C 0,21 % S 0,06 %	C 2,17 % S 10,4 %
Wellenlängendisp. RFA Hauptbestandteile	O 40,3 % Si 36,2 % Al 10,8 % Fe 6,9 % Ca 1,7 % K 1,4 %	Pb 71,2 % Zn 16,5 % S 8,5 % Fe 2,0 %
Nebenbestandteile und Spuren (unter 1 %)	Zn 0,2 % Na, Mg, P, Ti, Cr, Mn, Pb (als Verunreinigung?)	Mg, Al, Si, P, K, Ca, Cu

Tab. 1: Ergebnisse der chemischen Analysen



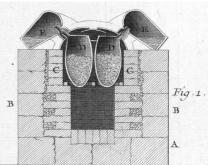


Abb. 8a: Ansicht von der Stirnseite aus.

Abb. 8b: Schnitt.

Abb. 8a, b: Galeerenofen für die trockene Schwefelsäuredestillation. 15

Interpretationen

Der Substanzrest in Tiegel 32593 besteht aus einem verglühten bitumen- und schwefelkies(FeS₂)-haltigen Schiefer mehr oder minder starken Verwitterungsgrades. Charakteristisch ist der auf Bitumen zurückgehende Kohlenstoffgehalt. Je nach Verwitterungsgrad enthalten diese Mineralien mehr oder minder große Mengen Eisenvitriol. Der Zinkgehalt deutet eine besondere Lagerstätte an, die jedoch nicht näher bezeichnet werden kann. Der Bleigehalt ist untypisch und dürfte auf eine Verunreinigung zurückgehen. Der mitbestimmte Sauerstoff ist in den anwesenden Oxiden enthalten.

Durch trockene Destillation von Eisenvitriol kann – wie oben beschrieben – Schwefelsäure gewonnen werden. Hier wurde offenbar versucht, durch trockene Destillation direkt aus einem schiefrigen Material Schwefelsäure zu gewinnen, was wegen der relativ geringen Vitriolgehalte wenig erfolgversprechend ist. Das



Abb 9: Fin Steilwandtrichter Inv-Nr 32448 Höhe 245 mm: Durchmesser oben außen 118 mittleren Reaktorteil, Foto Autor. mm; Wandstärke 9 mm. Foto Kantonsarchäologie SH/K. Bürgin.

Abb. 10: Marke "H&B" im Ring des Dekors auf dem

übliche Verfahren sieht vor, das Eisenvitriol mit Wasser auszulaugen, die Lauge einzuengen und das auskristallisierende reine Salz trocken zu destillieren.

Der Substanzrest in Tiegel 32612 besteht aus Galenit (Bleiglanz, PbS) mit seinen typischen Begleitelementen sowie aus weißen Korrosionsprodukten des Galenits. Galenit ergibt beim Rösten (Verglühen) Schwefeldioxid SO₂, das man damals noch nicht einfach zu SO₃ oxidieren konnte. Es gelingt auch nicht – wie vielleicht versucht –, das SO₂ durch Kohlenstoff zu Schwefel zu reduzieren. Galenit war also damals ein ungeeigneter Rohstoff für die Schwefelsäuregewinnung.

Die Substanzreste in diesen Tiegeln zeigen, dass man versuchte, andere Rohstoffe als elementaren Schwefel für die Schwefelsäureherstellung zu finden. Mit unseren heutigen Kenntnissen müssen wir feststellen, dass beide Versuche zum Scheitern verurteilt waren.

Weitere keramische Objekte im Fundensemble

Der Fundkomplex enthält noch weitere keramische Objekte wie Steilwandtrichter, Deckel, Stopfen, Rohrstücke, die im Gesamtzusammenhang von Interesse sind, jedoch nicht im Einzelnen zugeordnet werden können. Unter den Stopfen fanden sich zwei, die vielleicht dem Schließen der Öffnungen im Scheitel der Apparatur bzw. der Alembiken dienen sollten. Abbildung 9 zeigt einen der etwas grobschlächtig wirkenden Steilwandtrichter, der wohl für die Abfüllung der produzierten Schwefelsäure gedacht war.

Das Schaffhauser Verfahren

Ein Schwachpunkt des sauber arbeitenden Schwefel-Verbrennungsverfahrens war die Notwendigkeit, elementaren Schwefel einzusetzen. Seine Verfügbarkeit bildete allmählich ein Problem, da der Preis für sizilianischen Schwefel in unwirtschaftliche Höhen stieg. ¹⁷ Ein Ausweg wurde in der Herstellung von Schwefel aus Pyrit (FeS₂) durch Erhitzen und Ausschmelzen des bei der Reaktion abgespaltenen Schwefels gefunden. Pyrit steht in der Natur reichlich zur Verfügung. Die notwendige Maßstabvergrößerung des Verfahrens für die frühindustrielle Produktion von Schwefel konnte in der Weise erfolgen, dass die Reaktion in vielen einzelnen schräg liegenden Keramikgefäßen in einem langen Ofen, einem Galeerenofen, durchgeführt wurde. Nach diesem Verfahren stände genügend Schwefel zu Preisen, die nicht mehr der Spekulation unterlägen, zur Verfügung.

Der zweite Schwachpunkt des Glaskolben-Verfahrens zur Verbrennung des Schwefels war zweifellos die geringe Produktionskapazität. Hier setzt die hypothetische Erklärung der in Abbildung 3 gezeigten Apparatur ein: Kerngedanke der Erfindung war die Entwicklung eines Keramikgefäßes mit mehreren Stutzen, so dass gleichzeitig mehrere größere Löffel mit dem Schwefel-Salpeter-Gemisch eingeführt und gezündet werden konnten. Der Fund aus Schaffhausen stellt einen in vieler Hinsicht noch unvollkommenen und unvollständigen Prototyp dar. So waren die in Abbildung 2d gezeigten "Löffel" zu klein, sie stellten wohl ebenfalls nur Prototypen dar. Die "Türchen"-Öffnung im Fußteil der Apparatur (vgl. Abbildung 2a) beweist, dass sich das der Absorption des SO₃ dienende Wasser nicht direkt im unteren Teil des Reaktors befinden sollte. Es müsste sich vielmehr in einer zvlindrischen Schale aus schwefelsäurefestem Material wie Glas. glasierter Keramik oder Blei befinden. Die gebildete Säure könnte dann z.B. mit einem Saugheber aus dieser Schale in ein Aufnahmegefäß gebracht werden; das "Türchen" hätte den Zugang ermöglicht. Auch an ein einfaches Ausgießen ist zu denken. Diese Konstruktion machte eine teilweise Glasur der Apparatur überflüssig. Leider enthält der Fund keine entsprechenden Objekte oder Fragmente hierzu. Die Probleme der Abdichtung zwischen den verschiedenen Bauteilen der Apparatur harrten sicherlich noch einer Lösung.

Die Weiterentwicklung dieses Verfahrens wurde wohl wegen der 1746 in England erfolgten Einführung des Bleikammerverfahrens abgebrochen. Bei diesem Verfahren werden große Mengen des Reaktionsgemisches in mehrere Kubikmeter große Reaktionsräume eingebracht, deren Wände mit Bleiblech, einem gegen Schwefelsäure recht beständigen Material, ausgeschlagen waren. Das Produktionsvolumen konnte durch laufende, weitere Verbesserungen des Verfahrens¹⁸ so erheblich gesteigert werden, dass die alten Verfahren *per campanam*, schon

gar nicht das Glasballon-Verfahren, aber auch nicht das Schaffhauser Verfahren damit konkurrieren konnten.

Ein Hinweis auf den raschen Abbruch der Entwicklung des Schaffhauser Verfahrens ist darin zu sehen, dass die gefundenen Teile des Prototyps (noch) nicht vollständig waren: so fehlten die passenden Löffel, die passende zylindrische Schale und ein Verschluss der "Türchen"-Öffnung.

Versuche zur Erfassung der geschäftlichen Vorgänge hinter der technischen Entwicklung

Ausgangspunkt für diese Versuche war eine Markierung auf mehreren Gefäßen des Fundensembles. Sie war eindeutig als "H&B" zu lesen und wäre also eine Herstellermarke. Abbildung 10 zeigt beispielhaft die Marke in einem Ring des Dekors auf dem mittleren Reaktorteil.

Eingehende Versuche, eine Firma mit dieser Bezeichnung ausfindig zu machen, scheiterten, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, dass sie sich erst in der Gründungsphase befand, also noch nicht registriert war. Immerhin gelang es, ein wenig Licht in die Vorgänge um diese hypothetische Firmenneugründung zu bringen.

Im Jahre 1828 wurde die Zieglersche Tonwarenfabrik AG in Schaffhausen von Jakob Ziegler-Pellis aus Winterthur gegründet. (Der Namenszusatz "Pellis" geht auf seine zweite Ehefrau zurück.) Anlässlich ihres 100jährigen Bestehens erschien ein 4seitiges Gedenkblatt mit Abbildungen technischer und Gebrauchs- Keramiken als "Fabrikate der ersten Zeit und der späteren Dezennien".¹⁹

Der Vater von Jakob Ziegler-Pellis, Johann Heinrich Ziegler, errichtete in den Jahren 1777–1781 mit zwei Gesellschaftern die erste chemische Fabrik in der Schweiz, das "Laboratorium" in Winterthur.²⁰ Die Hauptprodukte dieser Firma waren "Mineralische Säuren und Salze", darunter als Hauptprodukt Schwefelsäure.

Mit diesen beiden Firmen wird eine Verbindung zwischen einer Keramik- und einer Schwefelsäure-Fabrik sichtbar, die nach Schaffhausen weist und hier zur Gründung eines neuen Unternehmens angeregt haben mag.

Im Keramik-Museum Berlin befindet sich eine Jugendstil-Vase mit der Bodenmarkierung "32i H. Hanhart Winterthur". Offensichtlich war also in Winterthur

eine Keramik-Fabrik Hanhart tätig. Eine Firma H&B ist im Archiv des Museums nicht aufzufinden. 21

Ein alter Mitarbeiter der Zieglerschen Tonwarenfabrik in Schaffhausen erinnerte sich 1999, dass mit "H&B" gestempelte Keramiken bei ihnen im Betrieb herumstanden. Der vollständige Name der Firma H&B sei "Hanhart und Baggenstecher" gewesen, die aus dem mitteldeutschen Raum gekommen sei.²²

Der Name Baggenstecher taucht im Verzeichnis des Keramik-Museums Bürg, Thüringen, nicht auf.²³

In den Stadtarchiven von Schaffhausen und Winterthur findet sich kein Hinweis auf eine Firma H&B, ebenso wenig im Staatsarchiv Schaffhausen. Auch die dreibändige Schaffhauser Kantonsgeschichte²⁴ gibt außer kurzen Angaben zu Jakob Ziegler-Pellis mit Bild und seinen Fabriken in Schaffhausen keinen Hinweis.

Bei der zusammenfassenden Betrachtung aller dieser Hinweise kann man die Hypothese aufstellen, dass es sich bei der Firma H&B um eine beabsichtigte Neugründung handelt, die sich mit der Herstellung von Schwefelsäure in größerem Maßstab befassen wollte. Sie plante offenbar die Mitwirkung einer erfahrenen Schaffhauser Keramik-Fabrik zur Herstellung einer neuartigen Apparatur aus Keramik zur Schwefelverbrennung und der benötigten weiteren Keramikteile, z. B. für die Destillation. Es wurden Versuche zur alternativen Rohstoffversorgung durchgeführt, um von der Verfügbarkeit von elementarem Schwefel unabhängig zu werden. Die technische Entwicklung der Schwefelsäureherstellung in England ab 1746 nach dem wirtschaftlich hoch überlegenen, sich rasch ausbreitenden äußerst effektiven Bleikammerverfahren setzte diesen Bestrebungen ein Ende, und die vorhandenen Keramikteile wurden in Abfallgruben entsorgt. Es kam nicht mehr zur Gründung einer Firma H&B.

Schlußbemerkung und Dank

Dem Autor ist bewusst, dass er sich weit auf das Glatteis der Hypothesen begab. Er ist allen Kollegen dankbar, die ihn dabei begleitet haben. Irrtümer und Fehler sind dem Autor anzulasten.

Er dankt der Kantonsarchäologin Frau Katharina Schäppi, Herrn Markus Höneisen und Herrn Kurt Bänteli für freundlich gewährte Unterstützung bei der Untersuchung des Fundes und für die gewährte Publikationserlaubnis. Der Zeichnerin und Fotografin Frau Katharina Bürgin gebühren Anerkennung und herzlicher Dank für ihre Arbeit. Herrn Rudolf Kubiz in Fa. GF Casting Solutions AG, Schaff-

hausen (SH) ist herzlich zu danken für die überaus sorgfältige Durchführung der chemischen Analysen der Rückstände in den Tiegelfragmenten.

Den Herren Dr. Andreas Heege, Denkmalpflege/Archäologie Liechtensteinische Landesverwaltung Triesen/FL, Heinz-Joachim Theis, Keramik-Museum Berlin und Dr. Ulf Häder, Keramik-Museum Bürg/Thüringen, ist der Autor für freundliche Hinweise und Unterstützung bei Recherchen zu Dank verpflichtet.

Summary

The Kantonsarchaeologie Schaffhausen (SH) keeps a closed old find of about 3000 ceramic fragments dated first half of 19th century. Presently it is not possible to publish this find in its entirety, and therefore we decided to concentrate on one aspect, a new apparatus for the production of sulfuric acid in a larger scale than hitherto. The new apparatus is based on the well-known apparatus and process as shown by Demarchy and in use by pharmacies and laboratories: sulfur is burned together with saltpetre on a kind of spoon in a glass balloon and the resulting SO₃ is dissolved in water. Obviously, a new company H&B was being set up with the aim to develop a new and more effective process. The basic idea of the upscaling was to use four spoons in a special ceramic apparatus. The development has not been brought to an end because in the meantime the lead chamber process has been developed in England which was able to produce sulfuric acid in even bigger amounts at lower prices. The unfinished ceramic vessels were disposed in rubbish pits at Schaffhausen.

Anmerkungen

- ¹ Otto Krätz, 7000 Jahre Chemie. Von den Anfängen im alten Orient bis zu den neuen Entwicklungen im 20. Jahrhundert (Hamburg 1999), S. 11, 168–170; Ulrich Troitzsch, "Entfaltung von Macht und Pracht", in: Wolfgang König (Hrsg.), Propyläen Technikgeschichte (Berlin 1997), Bd. 3, S. 220–231.
- ² Jost Weyer, *Geschichte der Chemie Altertum, Mittelalter, 16. bis 18. Jahrhundert* (Berlin 2018), Bd. 1. S. 227–235.
- ³ Weyer, Geschichte, S. 435-436.
- ⁴ Reinhard Federmann, Die königliche Kunst. Eine Geschichte der Alchemie (Wien 1964), S. 58.
- ⁵ Krätz. Chemie. S. 17.
- ⁶ Troitzsch, *Propyläen*, Bd. 3, S. 412.
- ⁷ Krätz, Chemie, S. 44.
- 8 Krätz. Chemie. S. 44. 46.
- ⁹ Krätz, *Chemie*, S. 46; Heinrich Remy, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (Leipzig 1957), Bd. 1, S. 231.

- 10 Krätz, Chemie, S. 44.
- ¹¹ Der ursprüngliche Gedanke hierbei in Anlehnung an die Schießpulvertechnologie- war vermutlich, durch den Salpeterzusatz die Verbrennung des Schwefels in dem begrenzten Luftvolumen des Glasballons zu verbessern. Erst um 1800 erkannte man, dass hier eine durch das aus dem Salpeter entstehende Stickstoffdioxid katalysierte Reaktion vorliegt.
- ¹² Jacques-François Demachy, L'art du distillateur d'eaux-fortes (Paris 1773).
- ¹³ Demachy, *L'art*, Planche 5.
- 14 Fbd.
- ¹⁵ Demachy, *L'art*, Planche 2; Planche 3.
- ¹⁶ Durchgeführt von Rudolf Kubiz in Fa. GF Casting Solutions AG, Schaffhausen (SH).
- 17 Krätz, Chemie, S. 45.
- ¹⁸ Krätz, Chemie, S. 44; Troitzsch, Propyläen, Bd. 3, S. 413–417.
- ¹⁹ Gedenkblatt der Zieglerschen Tonwarenfabrik A.G. 1928. Bestand des Keramik-Museums Berlin, Heinz-Joachim Theis; Herrn Heinz-Joachim Theis, Keramik-Museum Berlin, sei für die Mitteilung dieses Gedenkblattes herzlich gedankt.
- ²⁰ Barbara Winter-Werner, "Chemical Landmark 2009- First Chemical Factory in Switzerland", *Chimia* 63 (2009), S. 895–896.
- ²¹ Diese Kenntnis ist Heinz-Joachim Theis, Keramik-Museum Berlin, zu verdanken.
- ²² Freundliche Mitteilung von Dr. Andreas Heege, Triesen/FL, 2011. Er konnte nicht feststellen, ob der Mann noch lebt. Der Name Baggenstecher sei unschweizerisch.
- ²³ Freundliche Mitteilung von Dr. Ulf Häder, Keramik-Museum Bürg/Thüringen.
- ²⁴ Historischer Verein des Kantons Schaffhausen (Hrsg.), *Schaffhauser Kantonsgeschichte* (Schaffhausen 2001), Bd. 1, S. 306.

Peter Kurzmann Grabenstraße 6a D-71116 Gärtringen kurzmann@kabelbw.de