

Clemens Winkler und der Umweltschutz: Zum 100. Todestag des bedeutendsten Freiberger Chemikers

Dipl.-Chem. Klaus Volke, Sachsenhofstr. 7, 09599 Freiberg (Sachsen)

"Die chemische Fabrik da draussen, welche wir Natur nennen, arbeitet seit undenklicher Zeit rastlos Tag und Nacht und bleibt trotzdem blank und blitzsauber. Sie zeigt keinen hässlichen Kehrichtwinkel, keinen schmutzigen Schutthaufen und ihre Wasserläufe hält sie klar, ihren Dunstkreis neutral, hell, rauchfrei."

Clemens Winkler, 1896

Mit Clemens Winkler ehren wir den bedeutendsten Freiberger Chemiker. Seine genialen analytischen Fähigkeiten führten 1886 zur Entdeckung des Elementes Germanium. In diesem Beitrag soll jedoch seinen Bemühungen betreffs Umwelt- und Arbeitsschutz nachgegangen werden. Die Rauchgasschäden in der Umgebung der Hüttenbetriebe im Freiberger Raum sowie im Bereich von Ultramarinfabriken im Erzgebirge waren ein ernsthaftes Problem. Weiterhin gehörten auch Schlagwetterexplosionen zu den von Gasen verursachten Gefahren. Grundlage zu deren Bekämpfung bildeten seine bedeutenden Arbeiten auf dem Gebiet der Technischen Gasanalyse. Auch mit einem neuen Verfahren der Gewinnung von Schwefelsäure, dem "Lebenselixier" der sich damals stürmisch entwickelnden chemischen Industrie, beschäftigte sich Winkler. Seine Bemühungen zur Rauchschadensbekämpfung stehen im Zusammenhang mit seinen Arbeiten zur Verbesserung der Schwefelsäuregewinnung und bildeten eine Einheit mit der Entwicklung neuer gasanalytischer Methoden. Deshalb wurde ein Abschnitt "Gasanalyse und Schwefelsäure" eingefügt. Ein Anhang über die biographischen Arbeiten zu diesem großen Chemiker beschließt diesen Beitrag.

Clemens Alexander Winkler wurde am 26. Dezember 1838 als drittes Kind des Oberhüttenamtsassessors und Oberschiedswardeins Kurt Alexander Winkler (1794-1862) in Freiberg geboren. Sein Vater, gebildet und weitgereist, war u.a. auch mehrere Jahre Assistent bei dem schwedischen Chemiker J. J. Berzelius (1779-1848) in Stockholm. 1855 besuchte Clemens Winkler die Gewerbschule in

Chemnitz, ein Jahr später absolvierte er unter Anleitung seines Vaters ein chemisches Praktikum in den Blaufarbenwerken Oberschlema und Niederpfannenstiel im Erzgebirge. Nach erfolgreicher Aufnahmeprüfung wurde er 1857 an der Königl.-Sächs. Bergakademie Freiberg immatrikuliert. Bereits nach einem Jahr konnte er die Prüfung im Fach Analytische Chemie mit "Ausgezeichnet" ablegen und schon ein weiteres Jahr später schrieb er seine erste wissenschaftliche Veröffentlichung über die Analyse eines neuen Minerals. Viele derartige Arbeiten sollten folgen. Sein Lebenswerk umfasst über 140 Veröffentlichungen.^{1,2}

Nach Abschluß des Studiums 1859 arbeitete er u.a. als Hüttenmeister im Blaufarbenwerk Niederpfannenstiel, der letzten Wirkungsstätte seines Vaters, der am 15. Mai 1862 verstorben war. Am 8. Januar 1863 heiratete Clemens Winkler Minna Laura POHL, mit der er eine sehr glückliche Ehe führte. Sie schenkte ihm 6 Kinder, denen er ein liebevoller Vater war.³

Im Februar 1864 promovierte er an der Universität Leipzig zum Dr. phil. mit einer Arbeit "Ueber Siliciumlegirungen und Siliciumarsenmetalle". Am 1. September 1873 folgte die Berufung zum Professor für anorganische Chemie an die Bergakademie Freiberg. Hier trat der 34jährige die Nachfolge seines ehemaligen Lehrers Theodor Scheerer (1813 - 1873) an. An der Alma mater seiner Heimatstadt entwickelte sich Winkler zu einem der beliebtesten Hochschullehrer. Er zeichnete sich durch begeisterte Vorlesungen aus. Neben der Lehre stand gleichberechtigt die Forschung. So konnte er die Zusammensetzung vieler Minerale aufklären. Eines von diesen - ein hydratisiertes Kobalt-Nickel-Mischoxid - wurde ihm zu Ehren "Winklerit" genannt⁴ (heute nicht mehr als mineralogische Spezies anerkannt). Ferner hat er zahlreiche weitere analytische Arbeiten publiziert.^{5,6}

Im Jahre 1886 gelang Clemens Winkler seine größte wissenschaftliche Leistung - die Entdeckung eines neuen chemischen Elementes. Er analysierte ein in einer Brander Grube (bei Freiberg) gefundenes neues Mineral und fand 73-75 % Silber, 17-18 % Schwefel und geringe Mengen Eisen, Arsen und Quecksilber. Es fehlten etwa 6-7 % zum Gesamtbetrag.⁷ Achtmal wiederholte er die Analyse, stets stellt er den gleichen Fehlbetrag fest. Dies brachte ihn auf den Gedanken, nach einem bisher unentdeckten chemischen Element zu suchen, welches dem angewendeten Analysengang nicht folgte. Am 6. Februar 1886 gelang ihm schließlich der Nachweis und er gab dem neuen Element wegen seines Vorkommens auf deutschem Boden den Namen "Germanium". Damit wurde eine weitere Lücke in dem von dem russischen Chemiker Dmitrij Mendelejew (1834-1907) aufgestellten "Periodischen System der chemischen Elemente" geschlossen. Es war das von Mendelejew vorausgesagte Ekasilicium - eine glänzende experimentelle Bestätigung des Periodischen Systems.⁸

Von den vielen Ehrungen und Auszeichnungen, die ihm zuteil wurden, seien nur einige genannt: 1888 Oberbergrat; 1894 Geheimer Bergrat; 1894 Vizepräsident der Deutschen chemischen Gesellschaft; 1898 Geheimer Rat; 1899 Ehrenbürger seiner Vaterstadt Freiberg; 1899 Ehrenmitglied des Vereins Deutscher Chemiker; Comthurkreuz II. (1900) und I. Klasse (1902). Der 5. Internationale Kongress für Angewandte Chemie wählte ihn 1903 zu seinem Ehrenpräsidenten. Leider konnte er dieses Ehrenamt nicht mehr ausüben. Nach langer schwerer Krankheit verstarb Clemens Winkler am 8. Oktober 1904 in Dresden. Sein Tod war ein Verlust für die wissenschaftliche Welt der damaligen Zeit. Sie trauerte um einen hervorragenden Hochschullehrer und Wissenschaftler sowie um eine liebenswürdige und humorvolle Persönlichkeit. Seine Leistung ist noch heute beispielgebend.

Gasanalyse und Schwefelsäure

Die Problematik der Hüttenrauchschäden - Umweltverschmutzung war auch damals schon ein aktuelles Thema - lag Clemens Winkler besonders am Herzen. Grundlage dazu bildeten seine bedeutenden Arbeiten auf dem Gebiet der Technischen Gasanalyse. Sie mündeten in zwei Büchern ("Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase"; 2 Bände: 1. Abtheilung 1876, 2. Abtheilung 1877/79) und "Lehrbuch der Technischen Gasanalyse"; 1. Aufl. 1885). Insbesondere wies er bereits 1872 als erster auf die Bedeutung der *qualitativen* Analyse von Gasgemischen hin: Die Ausarbeitung einfacher und zuverlässiger Methoden

stellt sich aber als gebieterische Nothwendigkeit dar, wenn man sich vergegenwärtigt, wie mangelhaft die Kenntniss von der Zusammensetzung solcher Gase ist, wie die Industrie sie tagtäglich in den gewaltigsten Mengen produziert ...¹⁰

Natürlich richteten sich seine Untersuchungen letztlich auf die Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Gasmischungen. Dies erstreckte sich auf die Röst- und Rauchgase der Hüttenbetriebe, die Abgase der Schwefelsäure- und Ultramarinfabriken sowie auf Grubengase. Zahlreiche neue Methoden und Apparate wurden entwickelt. Zum Ansaugen größerer Gasmengen konstruierte er einen Aspirator und der allgemein bekannte Dreiwegehahn geht in seiner ursprünglichen Form auf ihn zurück. Besondere Bedeutung erlangte aber seine 1872 beschriebene Gasbürette (als "Winklersche Gasbürette" bezeichnet), die von dem Dresdener Chemiker Walter Hempel (1851-1916) weiter verbessert wurde.¹¹ Die Wechselbeziehung zwischen der immer umfassenderen Anwendung der Methoden der Technischen Gasanalyse einerseits und der stetigen Verbesserung der Analysetechnik andererseits ist hervorzuheben. Eine ausführliche Darstellung von Winklers Arbeiten zur Technischen Gasanalyse findet sich bei Sorms.^{12, 13} Die nachfolgende Tabelle stellt Winklers Absorptionsmittel für die einzelnen

Gaskomponenten im allgemeinen (1872)¹⁴ und bei Grubenwettern (1882)¹⁵ mit den heutigen (1996)¹⁶ gegenüber. Es ist bemerkenswert, wie gering der Fortschritt in den betrachteten 120 Jahren war, bzw. wie fundiert Winklers Methoden schon waren.

Einige Autoren stellen Winklers wissenschaftliche Leistung betreffs der Entwicklung der Technischen Gasanalyse noch über die der Entdeckung des Germaniums. Brunck¹⁷ bezeichnet ihn sogar als "Begründer der Technischen Gasanalyse." In Anerkennung dieser Leistung verlieh ihm der Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes 1896 die Delbrück-Medaille in Gold.

Bahnbrechend und für die Schwefelsäureindustrie außerordentlich wichtig war aber seine 1875 veröffentlichte Arbeit "Versuch über die Überführung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid durch Contactwirkung behufs Darstellung rauchender Schwefelsäure".¹⁸ Dass feinverteiltes Platin sich als Katalysator für diese Reaktion eignet, hatte bereits der Engländer Peregrine Phillips aus Bristol festgestellt (1831 Patent). Dies hatte aber keine Auswirkungen auf die Großtechnik. Erst Clemens Winkler, der als Kontaksubstanz auf Asbest fein niedergeschlagenes Platin einsetzte, wandte dieses Verfahren auch in der Praxis an. Er hatte insbesondere erkannt, dass Arsenverbindungen den Platinkontakt vergiften und damit seine Wirksamkeit einschränken. Übrigens hat er nur für die Kontaksubstanz ein Patent genommen (DP 4566 vom 21. September 1878). Nachdem 1876 auf der Muldner Hütte bei Freiberg unter Leitung Winklers ein Großversuch erfolgreich verlaufen war, wurde dort 1878 die erste Schwefelsäurefabrik auf dieser Basis eingerichtet. Seine Arbeiten dazu führten zu einem neuen Verfahren der Gewinnung dieser gerade von der Teerfarbenindustrie so dringend benötigten Säure. Das bisher angewandte Bleikammerverfahren konnte abgelöst werden. Dies brachte ihm später den ehrenden Namen "Vater der deutschen Schwefelsäureindustrie" ein.¹⁹

Auf der Hauptversammlung der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1900 in Hannover hielt Winkler einen bemerkenswerten Vortrag über "Die Entwicklung der Schwefelsäurefabrikation im Laufe des scheidenden Jahrhunderts",²⁰ der mit großem Beifall aufgenommen wurde. Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass Winklers Arbeiten von Rudolf Knietsch (1854-1906) in Ludwigshafen fortgesetzt wurden. Durch weitere Verbesserungen, insbesondere der Anwendung des bereits 1864/1867 publizierten Massenwirkungsgesetzes auf die Oxidation von Schwefeldioxid in das Trioxid (Arbeiten mit Sauerstoff-Überschuß) gelang ihm der Durchbruch in der Großindustrie. Winkler hatte diesen Umstand übersehen und Schwefeldioxid und Sauerstoff im stöchiometrischen Verhältnis angewendet (zu weiteren Einzelheiten: siehe die ausführliche Beschreibung von Sorms²¹).

Winkler und der Umweltschutz

Winkler erhielt schon anfangs der 60er Jahre des 19. Jahrhunderts Kenntnis über den schädigenden Einfluss von Bergbau und vor allem dem Hüttenwesen speziell auf die Vegetation. Die hinsichtlich der Vegetationsschäden dem Hüttenrauch gleichenden Rauchgase der Ultramarinfabriken beschäftigten ihn mehrere Jahre. Aber auch anderen Problemen, die mit dem Schutz und der Bewahrung der Umwelt sowie dem Arbeitsschutz in Verbindung stehen, wandte sich der große Chemiker zu. Hier wären der Steinkohlenbergbau mit seinen schlagenden Wetter und die Frage der Energieressourcen zu nennen. Demzufolge gliedert sich dieser Abschnitt in folgende vier Punkte:

- Schwefeldioxid - Umweltbelastung und deren Bekämpfung;
- die Beseitigung von Arsenrückständen der Farbenindustrie;
- die Bekämpfung der schlagenden Wetter und
- Steinkohle als Energieträger.

Schwefeldioxid - Umweltbelastung und deren Bekämpfung

Das in den Röst- und Rauchgasen der Hütten und Ultramarinfabriken enthaltene Schwefeldioxid ist ein Umweltgift ersten Ranges, gleichzeitig aber auch der wichtigste Rohstoff für die in der Industrie in großem Umfang benötigte Schwefelsäure. Dass für die Waldschäden vor allem das Schwefeldioxid verantwortlich war, wußte man schon seit 1850.²² Die im Zusammenhang mit dem Waldsterben erhobenen Rauchschadensklagen brachten einerseits die Firmenbesitzer und den Fiskus in Zugzwang,²³ und waren andererseits eine Herausforderung für den Chemiker und Hüttenmann. Winkler formulierte 1880 zurückblickend:

Die Sturm- und Drangperiode, die der Hüttenmann zu durchleben hatte, fällt in jene Zeit, wo das Gespenst der Rauchschadensklage sein Gorgonenhaupt erhob, um die Weiterentwicklung, ja das Fortbestehen ganzer mächtiger Etablissements geradezu in Frage zu stellen. Heute kann der Hüttenmann mit Genugthuung auf den Kampf wider das schlangenköpfige, zählebige Ungethüm zurückblicken, denn mit dem Schwerte der Intelligenz hat er es zu Boden geschlagen ... Dieselben Dämpfe aber, welche ehemals Wälder und Fluren verwüsteten, sie düngen nun in Gestalt von Superphosphat den Acker des Landwirths und so ist denn heute in gewissem Grade der Kläger dem Beklagten tributpflichtig geworden.²⁴

Die Versuche zur Beseitigung des Schwefeldioxides in den Rauchgasen der Schneeberger Ultramarinfabrik zu Schindlers Werk bei Bockau im Erzgebirge, die von Winkler²⁵ beschrieben wurden (alle Einzelheiten sind dieser ausführlichen Veröffentlichung entnommen), beschäftigten ihn etwa von 1863 bis 1877,

also teilweise auch schon vor seiner Freiburger Zeit. Am 24. Juni 1877 kam es zu einer Versammlung deutscher Ultramarinfabrikanten, wobei die Bekämpfung der Rauchsäden einen Schwerpunkt bildeten. Die Schwierigkeiten lagen vor allem darin, dass das Schwefeldioxid in sehr geringer Konzentration (im Mittel nur 0,3 %) enthalten war und dass die Gase in hohem Maße mit Ruß verunreinigt waren. Winkler löste das Problem mit der ihm eigenen Geduld und Zähigkeit und ließ sich auch durch Rückschläge und Missgeschicke nicht entmutigen.

Das Verfahren sollte folgenden Anforderungen genügen: Das Schwefeldioxid sollte möglichst 100 %ig beseitigt werden; das Verfahren sollte möglichst billig sein; evtl. sich bildende Nebenprodukte sollten wiederverwertbar oder völlig unschädlich für die Umwelt sein; und das Verfahren sollte möglichst wartungsfrei arbeiten.

Im Laufe der Jahre wurden von Winkler die folgenden drei Verfahren ausgearbeitet:

1. die Verarbeitung des Schwefeldioxides zu Schwefelsäure;
2. die Verarbeitung des Schwefeldioxides zu Schwefel;
3. die Entfernung des Schwefeldioxides durch einfache Absorption.

Die zunächst ausgearbeiteten ersten beiden Verfahren erfüllten im großtechnischen Dauerbetrieb nicht alle Anforderungen. Erst das dritte Verfahren bewährte sich.

Bevor die drei Verfahren näher erläutert werden, soll zunächst die Herstellung von Ultramarin kurz beschrieben werden. Chemisch gesehen ist Ultramarin ein schwefelhaltiges Natrium-Aluminium-Silikat der Formel $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_{2-4}$, welches aus Kaolin, Schwefel, Soda, Quarz und Kohle durch Brennen bei 800 °C dargestellt wird. Durch Nebenreaktionen bedingt, enthalten die Rauchgase neben dem vegetationsschädlichen Schwefeldioxid noch große Mengen an Kohlendioxid und Ruß.

Das Schindlersche Werk ging 1856 aus einem ehemaligen Blaufarbenwerk hervor und produzierte bis 1860 das Ultramarin in zwei Stufen: Im "Rauhbrand" wurde zunächst grünes Ultramarin hergestellt und im "Feinbrand" dieses in die blaue Form überführt.

Erst als man ab 1860 die Produktion verbesserte und die blaue Form innerhalb *eines* Brandes herstellte, traten die Umweltprobleme auf. Es musste die doppelte Menge Schwefel eingesetzt werden, der nach der Verbrennung zur Hälfte mit den Schürgasen ins Freie entwich. 1863 kam es zur ersten Klage gegen den Sächsischen Privatblaufarbenwerks-Verein als Besitzer der Ultramarinfabrik und dieser beauftragte Winkler mit der Lösung dieses Umweltproblems, d. h. mit der Ausar-

beitung eines Verfahrens zur Entfernung des Schwefeldioxides aus den Schürgasen der Ultramarinöfen.

Die schon genannten drei Verfahren sollen nun in der Reihenfolge, wie sie von Winkler entwickelt wurden, kurz erläutert werden.

1. Verfahren: Umsetzung des Schwefeldioxides zu Schwefelsäure

Es lag nahe, die beim Bleikammerverfahren zur Herstellung der Schwefelsäure gemachten Erfahrungen auf dieses Problem zu übertragen und sich die chemischen Vorgänge im Gay-Lussac-Turm zu Nutze zu machen. Die "Turmsäure" (Nitrosylschwefelsäure; Oxidationsmittel: NO_2) ist in der Lage, Schwefeldioxid direkt in Schwefelsäure zu überführen. Die Rauchgase wurden getrocknet, in Flugstaubkammern weitgehend vom Ruß befreit und hierauf einem Absorptionsturm zugeführt, der ähnlich einem Gay-Lussac-Turm gestaltet war. Die entstehenden nitrosen Gase wurden wieder zu Nitrosylschwefelsäure umgesetzt und somit die wirksame Komponente im Kreislauf geführt. Es entstand eine etwa 60-prozentige Schwefelsäure, die trotz ihres Rußgehaltes für die Superphosphatproduktion (calciumsulfathaltiges Düngemittel) geeignet war. Die Anlage wurde im Februar 1868 in Betrieb genommen. Das Verfahren bewährte sich nicht. Es war nur kurze Zeit im Einsatz. Da nur etwa 50 bis 60 % des gesamten Schwefeldioxides absorbiert wurden und zusätzlich noch nitrose Gase als Verunreinigung auftraten, musste ein anderer Weg beschritten werden.

2. Verfahren: Umsetzung des Schwefeldioxides zu Schwefel

Das Schwefeldioxid wird hierbei an Natriumsulfid gebunden und das sich bildende Natriumtetrathionat unter Schwefelbildung wieder zersetzt. Das Verfahren wurde so gestaltet, dass letztlich nur Steinkohle verbraucht wurde. Es gliedert sich in folgende Reaktionsschritte: Das bei der Ultramarinfabrikation als Nebenprodukt anfallende Natriumsulfat wird mittels Bariumsulfid zu Natriumsulfid umgesetzt. Dabei entsteht auch Bariumsulfat, welches mit Steinkohle wieder zu Bariumsulfid reduziert wird. Das schädliche Schwefeldioxid wird mittels Natriumsulfid absorbiert. Das Natriumtetrathionat wird unter Wärmezufuhr zersetzt und die Nebenprodukte Natriumsulfat und Schwefeldioxid im Kreislauf geführt. Außerdem entsteht Schwefel, der wieder bei der Ultramarinfabrikation eingesetzt wurde.

Winkler führte Vorversuche im halbtechnischen Maßstab aus, wobei schwefeldioxidhaltige Rauchgase einem mit Koks gefüllten Turm zugeführt wurden, in welchem den Gasen Natriumsulfidlösung entgegenrieselte. Diese Versuche waren vielversprechend. Am Austritt des Gases ließen sich weder Schwefeldioxid noch Schwefelwasserstoff nachweisen: "Man konnte dasselbe stundenlang durch einen

Reich'schen Apparat führen, ohne dass Entfärbung der Jodstärkelösung eingetreten wäre." ^{26, 27}

Die Vorversuche waren zwar erfolgreich verlaufen, das Verfahren erwies sich aber in der Praxis schließlich als ungeeignet. Nachteilig war, dass sich ein Drittel des Schwefeldioxides zurückbildete und im Kreislauf geführt werden musste. Immerhin wurden auf diese Weise etwa 90 % dieses Gases absorbiert und damit beseitigt. Dies konnte nicht nur durch die Gasuntersuchungen dokumentiert werden, sondern ergab sich auch "aus einem geradezu überraschenden Wiedererwachen der das Werk umgebenden Vegetation". Trotzdem gab es auch unbekehrbare Zweifler, die sich gegen das Verfahren wandten. Winkler merkt dazu noch folgendes an:

Als Curiosum möge in dieser Hinsicht erwähnt werden, dass sich eines Tages über dem Abzuge des Absorptionsapparates in der Luft schwebend eine - Fichte vorfand. Es war dies eine der wenigen heiteren Episoden in der sonst so ernsten und an Sorgen reichen Zeit der Rauchschädenbeseitigung auf Schindler's Werk!

Schließlich bewährte sich auch dieses Verfahren nicht. Es war sehr störanfällig und in hohem Maße überwachungsbedürftig. Das Verfahren war von 1868 bis 1877 im Einsatz. Als im Laufe der Jahre das Schwefelausbringen ständig zurückging, war man des Experimentierens müde, und es wurde die Forderung nach einer einfacheren und wartungsfreien Methode erhoben.

3. Verfahren: Einfache Absorption des Schwefeldioxides an Kalk

Der Kalk ist zwangsläufig das billigste Absorptionsmittel für saure Gase. Brannt- bzw. Löschkalk sind aber bei dem hohen Kohlendioxid-Anteil dieser Rauchgase denkbar ungeeignet, da sie auch dieses Gas binden und damit in ihrer Wirksamkeit für Schwefeldioxid stark beeinträchtigt würden. Dies hätte nach Winkler "einen enormen Kostenaufwand verursacht und ganze Berge unnützen Abfalls geliefert". Diese Nachteile würden bei der Verwendung von Kalkstein, der zudem in der Nähe der Ultramarinfabrik abgebaut wurde, nicht auftreten. Stückiger Kalkstein, der gleichzeitig mit Wasser berieselt wurde, ist in der Lage, Schwefeldioxid vollständig zu binden.

Ein im Jahre 1877 durchgeführter großtechnischer Versuch ergab, dass nicht nur die schweflige Säure fast vollständig (zu ca. 90 %) gebunden wurde, sondern dass auch der Ruß verschwunden war. Da auch der Betrieb der Anlage keiner wesentlichen Beaufsichtigung bedurfte, hatte Winkler nunmehr das geeignete Absorptionsverfahren gefunden. Dass keine verwertbaren Produkte entstanden, nahm man in Kauf.

Winkler betont am Schluss dieses Aufsatzes, dass "das Verwerthungsrecht für die aus einer langen Reihe kostspieliger Versuche hervorgegangene Vorrichtung zur Unschädlichmachung verdünnter saurer Gase oder Dämpfe" sich der Sächsische Privatblaufarbenwerks-Verein durch Patentnahme (DRP Nr. 7174 vom 20. Oktober 1878) gesichert hat.

Ein ähnliches Verfahren wie das unter 3. genannte empfahl Winkler ²⁸ 1896 (im Rahmen eines Vortrages zur Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Halle/Saale) zur Entsäuerung der Rauchgase von Ringofenziegeleien. Hier entstanden die saueren Gase durch den Schwefelgehalt der Kohle. Winkler erkannte, dass diese Gase speziell im Zusammenwirken mit ihrem Wasserdampfgehalt eine erhöhte Vegetationsschädlichkeit aufweisen. Während sich Rauchgase mit vergleichbarer Zusammensetzung in Bezug auf ihrem Gehalt an sauren Komponenten (SO₂, HCl) verhältnismäßig harmlos hinsichtlich ihrer Vegetationsschädlichkeit erwiesen, waren bei Abkühlung der Ziegelei-Rauchgase "alle Bedingungen zur Bildung eines reichlichen und stark sauren Thaues gegeben". Winkler empfahl die Abkühlung der Gase durch Berieselung mit kaltem Wasser in Kammern, welche mit Ziegeln oder Kalkstein gefüllt waren. Er schätzte das Verfahren wie folgt ein: "Die Wirksamkeit einer solchen billig herzustellenden und billig zu betreibenden Condensationsanlage steht experimentell noch nicht fest, aber sie ist kaum zu bezweifeln."

Winkler ging in seinem Vortrag - wie so oft - über das eigentliche fachliche Anliegen hinaus. Auch das Eingangszitat entstammt dieser Arbeit - und weiteres "Philosophieren" über Umweltprobleme schließt sich an:

Wo immer möglich, wird man dahin trachten müssen, die Abfälle, welche ein chemischer Grossbetrieb liefert, der Natur zur Aufarbeitung zu überweisen, weil diese das schneller, gründlicher und billiger besorgt, als der Mensch es im Stande ist.

Dabei kommt sowohl dem Einzelnen als auch den Vertretern der chemischen Industrie eine große Verantwortung zu, denn es dürfte

für unsere stolze chemische Industrie eine Ehrenaufgabe sein, sich auch mit Bezug auf die Abfallverarbeitung und Abfallverwerthung zu immer grösserer Vollkommenheit emporzuarbeiten, und zwar aus eigenem Antriebe und nicht erst unter dem Zwange behördlicher Erlasse.

Heute haben die bei der chemischen Industrie anfallenden Schadstoffe ein Ausmaß angenommen, welches man keinesfalls nur der Natur zur Aufarbeitung überlassen könnte, dem letzten Teil des Zitates ist aber auch aus heutiger Sicht nichts hinzuzufügen!

Parallel zum Unschädlichmachen durch Neutralisation und Absorption liefen an verschiedenen Orten in Deutschland Bemühungen, für die Schwefelsäureproduktion das Schwefeldioxid aus der Verbrennung von Schwefel durch Röstgase aus Kiesabbränden zu ersetzen. Bereits 1865 wurden in Freiberg 2128 t Schwefelsäure und 400 t "Arsenmehl" (As_2O_3) aus dem Hüttenrauch gewonnen. Dies war vor allem das Verdienst des Freiburger Oberberghauptmanns Constantin Freiherr von Beust (1806-1891), des Professors für Physik Ferdinand Reich (1799-1882) und des Ingenieurs Moritz Gerstenhöfer (1828-1881).^{29,30}

Trotzdem enthielten die Rauchgase der Freiburger Hütten noch beträchtliche Mengen Schwefeldioxid, aber in einer Konzentration, welche eine Verarbeitung zu Schwefelsäure nicht zuließ. In einer Denkschrift an das Königlich-Sächsische Oberhüttenamt unterbreitete Winkler³¹ im Jahre 1880 einen Vorschlag, "auch dem verdünntesten Gas seinen Gehalt an schwefliger Säure zu entziehen". Er empfahl, die Gase durch eine Schicht von Eisenabfällen zu leiten, welche mit Wasser berieselt wurden. Es entstand eine Lösung von verschiedenen schwefelsauren Eisensalzen, die auf Schwefel und Eisenvitriol (FeSO_4) verarbeitet wurde. 1 m³ der Eisenlösung hatte mehr als 40 m³ SO₂ absorbiert. Eine entsprechende Absorptionsanlage ging auf der Halsbrücker Schmelzhütte bei Freiberg in Betrieb. Da aber das Eisensulfat in den Mengen, wie sie das Verfahren lieferte, nicht absetzbar war, und die Schwefelausbeute geringer war als sie Winkler annahm, traten im Jahre 1889 an Stelle der Winklerschen Anlage ausgedehnte Flugstaubkanäle und die berühmte Halsbrücker Hohe Esse (140 m), der höchste Ziegelschornstein der Welt, erbaut in nur 177 Tagen.

Die Beseitigung von Arsenrückständen der Farbenindustrie

Nicht nur die schweflige Säure, sondern auch die bei der Anilinfarbenfabrikation entstehenden arsenhaltigen Abfälle, stellten ein schwerwiegendes Umweltproblem dar und waren infolge von Boden- und Wasserverschmutzung Gegenstand der öffentlichen Diskussion. Die Oxidation von Anilin (Anilinöl) zum Rosanilin (Fuchsin) wurde damals mit Arsensäure durchgeführt. Es entstanden große Mengen an arsenithaltigen Mutterlaugen als Abfall. Viele Versuche, diesen Abfall unschädlich zu machen, schlugen fehl. Den einzigen praktikablen Vorschlag unterbreitete 1876 Clemens Winkler.³² Er setzte einfache Chemikalien ein und konnte das Arsen sogar zurückgewinnen. Die arsenige Säure wurde mit Soda neutralisiert und unter Zusatz von Kalk und Kohle zu einer breiartigen Masse eingedickt. Durch Glühen dieser Masse konnte das Arsen (oder wahlweise auch Arsentrioxid - "Arsenmehl") zurückgewonnen werden.

Die Bekämpfung der schlagenden Wetter

Schlagwetterexplosionen sind eine gefürchtete Begleiterscheinung des Steinkohlenbergbaus. Auch in Sachsen wurde eine Kommission zur Bekämpfung dieser Katastrophen gebildet. Clemens Winkler war Mitglied dieser sächsischen Wetterkommission ("Commission zur Revision der bergpolizeilichen Sicherheitsvorschriften im Königreiche Sachsen"). Döring³³ würdigt Winklers diesbezügliche Bemühungen etwas pathetisch:

Und wie mit diesen unsichtbaren Feinden in luftiger Höhe (gemeint ist der Hüttenrauch, Anm. d. Autors), so hat er mit den Waffen der Wissenschaft auch den Kampf mit den gefürchteten, erdgeborenen Gasen aufgenommen, mit den schlagenden Wettern, die das Leben des in der Tiefe schaffenden Steinkohlenbergmannes bedrohen.

Winklers 1878 unterbreiteter Vorschlag,³⁴ die ausziehenden Grubenwetter regelmäßig chemisch zu untersuchen, kann man als ersten Schritt zur systematischen Bekämpfung der Schlagwettergefahr bezeichnen. Die dabei auftretende hauptsächliche Schwierigkeit hat er auch benannt - eine in Bezug auf die Schlagwettergefahr repräsentative Probenahme:

... ungleich complicirter (als z. B. bei Ofengasen) müssen sich die Verhältnisse gestalten, wenn es sich darum handelt, einem mächtigen und weitverzweigten Grubenbau eine relativ geringe Menge Luft zu entziehen, deren chemische Untersuchung einen zuverlässigen Rückschluss auf die Beschaffenheit der Grubenwetter ermöglichen soll! Von welcher Stelle ab hat überhaupt die Probenahme zu erfolgen?

Er erkannte, dass nur die Untersuchung des gesamten aus der Grube ausziehenden Wetterstromes ein repräsentatives Bild über die Gasverhältnisse in der Grube liefert. Bereits vier Jahre später³⁵ konnte er mit ersten Ergebnissen aufwarten, wobei die Differenz zwischen dem einziehenden und dem ausziehenden Wetterstrom bewertet wurde. Winkler empfahl, Unterschiede in den Ergebnissen zwischen einer Steinkohlengrube im "normalen Betrieb" und einer schlagwetterführenden Grube über einen sehr langen Zeitraum (1 Jahr) festzustellen. Die Messungen sollten außer der chemischen Zusammensetzung weitere Daten, z. B. Temperatur, Luftdruck und Windrichtung, beinhalten.

Die Probenahme musste so gestaltet werden, dass sie auch von dem Bergmann vor Ort ausgeführt werden konnte. Hierfür ließ Winkler luftdicht gelötete Zinkblech-Zylinder bauen, die mit Wasser gefüllt waren, welches während der Probenahme langsam abgelassen wurde. Die Untersuchungen erstreckten sich sowohl auf den Durchsatz, der anemometrisch bestimmt wurde, als auch auf die chemi-

sche Zusammensetzung. Da aber evtl. auftretende Grubengase durch die Ventilationsluft eine erhebliche Verdünnung erfahren, musste für Methan eine außerordentlich empfindliche Methode entwickelt werden, die zudem noch einfach zu handhaben war. Hierbei kamen wiederum seine umfassenden Kenntnisse in der Analytischen Chemie zum Tragen. Die von ihm erarbeiteten bzw. verbesserten Methoden der Technischen Gasanalyse erstreckten sich auch auf die Bestimmung der Komponenten der Grubengase, wodurch eine Kontrolle der Wetterführung möglich wurde. Die Wetterproben wurden in Winklers Labor in Freiberg auf folgende Komponenten untersucht (vgl. auch die beigefügte Tabelle): Staub, Wasserdampf (aus einer gesondert genommenen Probe), Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid und Grubengas (Methan). Er bestimmte die letztgenannte Komponente nach folgendem sehr empfindlichen Verfahren: Oxidation des Methans zu Kohlendioxid - Absorption in Barytwasser - Titration mit Oxalsäure.

Den Erfolg einer Sammlung aller genannten Daten in Bezug auf die Erkennung der Schlagwettergefahr schätzte er wie folgt ein:

Die ziffernmäßige Feststellung der Veränderungen, welche die Entwicklung der Schlagwetter in einer Steinkohlengrube ... erleidet, würde jedoch mit Hilfe des oben beschriebenen Verfahrens zur Bestimmung des Grubengases leicht möglich sein, und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass die Erlangung derartiger Daten eine äusserst werthvolle Erweiterung unserer Kenntniss von der Entwicklung der Schlagwetter in sich schliessen müsste.

Im Zusammenhang mit der Minderung der Gefahr durch schlagende Wetter beschäftigte sich Winkler gemeinsam ³⁶ mit Bergrat Karl Gustav Kreisler (1834-1891; Professor für Bergbau- und Aufbereitungskunde an der Bergakademie Freiberg) mit der Gruben-Sicherheitslampe. ³⁷ Diese Lampen hatten nicht nur den Zweck, den Bergmann untertage mit dem nötigen Licht zu versorgen, sondern - seit Davy ³⁸ - auch einen erhöhten Grubengasgehalt in der Luft anzuzeigen. Winkler und Kreisler verbesserten 1881 die Rüböllampe, indem sie dem Brennmaterial Petroleum zusetzten und die Dochtform veränderten.

Steinkohle als Energieträger

Winkler beschäftigte sich noch in einem anderen Zusammenhang mit der Steinkohle. Er ging in einem 1883 gehaltenen Vortrag ³⁹ der Frage nach, ob die massenhaft stattfindende Verbrennung von Steinkohle die Beschaffenheit der Atmosphäre verändern könne. Angesichts seines Ausspruches "Unser Zeitalter ist im vollsten Sinne des Wortes das Zeitalter der Verbrennung" war diese Fragestellung auch berechtigt. Ausgehend von dem mittleren Kohlendioxidgehalt der Luft von 0,04 Vol.-% ⁴⁰ schätzte er einen Kohlenstoff-"Gehalt" der gesamten Erdat-

mosphäre von 800.000 Millionen t. Nach seiner Meinung kann man - angesichts dieser ungeheuren Menge - die oben genannte Frage "mit großer Bestimmtheit verneinen".

Allerdings relativierte er dies noch im gleichen Vortrag. Indem er die Frage aufwarf, ob die Pflanzenwelt in der Lage sei, die gesamte Verbrennungskohlensäure aufzuarbeiten, oder ob doch eine Anhäufung in der Atmosphäre eintreten könnte, kommt er zu dem Schluss: "Wir wissen es nicht." Selbst die "nach menschlichen Begriffen ungeheure Masse Kohlensäure", die sich bei der Auflösung der Dolomiten und Kalksteinberge in einem Meer von Säure bilden würde, "sie würde vom Winde verweht werden und spurlos im Luftmeer verschwinden". Doch hier irrte der große Chemiker. Winkler konnte nicht wissen, dass eine wenn auch geringe Anreicherung von Kohlendioxid in den erdnahen Luftschichten zu einer Störung des Wärmehaushaltes der Erde führt (Treibhauseffekt).

- 1 H. C. A. Winkler, A. Lissner, A. Lange, R. Prokop, *Clemens Winkler - Gedenkschrift zur 50. Wiederkehr seines Todestages*, Freiburger Forschungshefte, D 8, Akademie-Verlag, Berlin, 1954, S. 11-24.
- 2 G. Ackermann, "Clemens Winkler (1838-1904) - Anorganiker und Analytiker", *Mitt. chem. Ges. der DDR*, 24 (1977) 5, S. 105-110.
- 3 wie Anmerkung 1, S. 24 und 31.
- 4 wie Anmerkung 1, S. 24 und 26.
- 5 wie Anmerkung 2.
- 6 G. Ackermann, "Clemens Alexander Winkler (1838-1904)", *Clemens Winkler und die Winkler-Gedenkstätte*, Denkschrift, herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg Prof. Dr. sc. techn. Horst GERHARDT zum 150. Geburtstag von Clemens Winkler am 26. Dezember 1988, S. 2-14
- 7 C. Winkler, "Germanium, Ge, ein neues, nichtmetallisches Element", *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 19 (1886), S. 210-211.
- 8 wie Anmerkung 1, S. 36-42.
- 9 wie Anmerkung 1, S. 44-48 und 94 ff.
- 10 C. Winkler, "Ueber technisch-chemische Gasanalyse", *J. prakt. Chem.* [2], 6 (1872), S. 7/8, 301-333.
- 11 wie Anmerkung 1, S. 54 und 81.

- 12 B. Sorms, *Das Verhältnis von Wissenschaft und Praxis für den Erkenntnisfortschritt in der Chemie, dargestellt am Leben und Wirken Clemens Winklers*, Dissertation, Bergakademie Freiberg, 1977, S. 112-123.
- 13 B. Sorms, *Clemens Winkler - Sein Wirken für eine wissenschaftlich-chemische Technologie gegen Ende der Industrielle Revolution in Deutschland*, NTM-Schriftenr. Gesch. Naturwiss., Technik, Med. 15 (1978) S. 2, 48-56.
- 14 wie Anmerkung 10.
- 15 C. Winkler, "Die chemische Untersuchung der bei verschiedenen Steinkohlengruben Sachsens ausziehenden Wetterströme und ihre Ergebnisse", *Jahrb. f. d. Berg- und Hüttenwesen im Kgr. Sachsen, Erster Theil*, Freiberg 1882, S. 65-84.
- 16 K. Rauscher, J. Voigt, I. Wilke, K.-Th. Wilke, *Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis*, Verlag Harri Deutsch, Thun/Frankfurt, Main, 1996, S. 146-147.
- 17 O. Brunck, "Clemens Winkler", *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 39 (1906) S. IV, 4491-4548.
- 18 C. Winkler, "Versuch über die Überführung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid durch Contactwirkung behufs Darstellung rauchender Schwefelsäure", *Dinglers Polytechn. J.*, 218 (1875) S. 128.
- 19 wie Anmerkung 1, S. 28-30 und 59-60.
- 20 C. Winkler, "Die Entwicklung der Schwefelsäurefabrikation im Laufe des scheidenden Jahrhunderts", *Z. angew. Chem.*, 11 (1900) S. 30, 731-739.
- 21 Wie Anmerkung 12, S. 142-160 und Anmerkung 13.
- 22 Der Tharandter Professor Julius Adolf Stöckhardt (1809-1886) wies 1850 als erster auf die schweflige Säure als Ursache der Schädigung von Wald (und Vieh) hin. Durch seine Untersuchungen wurde er zum Begründer der wissenschaftlichen Rauchschadenskunde. Er gab damals schon zwei Wirkungspfade der "klassischen" Rauchschäden an: 1. direkte akute Vergiftung durch SO₂ über die assimilierenden Blattorgane und 2. indirekte chronische Vergiftung des Bodens durch schwermetallhaltige Stäube; (vgl. J. A. Stöckhardt, "Über die Einwirkungen des Rauches der Silberhütten auf die benachbarte Vegetation u. s. f.", *Polytechnisches Centralblatt*, 16 (1850) Sp. 258 ff.; und G. Baumbach, *Luftreinhaltung*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1990, S. 4).
- 23 Die Kontroverse, welche sich Mitte des 19. Jahrhunderts betrifft die Hüttenrauchschäden im Raum Freiberg abzeichnete, sieht die fiskalischen Hütten auf der einen Seite (wissenschaftlich unterstützt durch die Bergakademie Freiberg) und die Land- bzw. die Forstwirtschaft auf der Gegenseite (gutachterlich vertreten durch J. A. Stöckhardt). Der Verlauf dieses Rechtsstreites wird von Andersen ausführlich dargestellt. Dieser soll hier aber nicht interessieren (siehe dazu A. Andersen, "Historische Technikfolgeabschätzung", in: W. Abelshäuser (Hrsg.), *Umweltgeschichte*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1994, S. 81-88).
- 24 C. Winkler, "Mittheilungen über die Versuche zur Beseitigung des Hüttenrauchs bei der Schneeberger Ultramarinfabrik zu Schindler's Werk bei Bockau in Sachsen", *Jahrb. f. d. Berg- und Hüttenwesen im Kgr. Sachsen, Erster Theil*, Freiberg, 1880, S. 50-70.

- 25 Wie Anmerkung 24.
- 26 Siehe auch K. Volke, "Die Entdeckung des chemischen Elementes Indium in Freiberg - Zur 200. Wiederkehr des Geburtstages des Physikers Ferdinand Reich", *Mitteilungen der Fachgruppe Geschichte der Chemie der GDCh*, Nr. 15 (2000), S. 81-97.
- 27 Reich beschrieb bereits 1858 eine Apparatur zur Bestimmung von Schwefeldioxid unter Verwendung von Jodlösung als Reaktionspartner. Jod wird dabei in Kaliumjodidlösung gelöst und durch Zusatz von Stärkelösung in eine intensiv-blaue Farbe überführt. Es oxidiert das Schwefeldioxid (und den Schwefelwasserstoff). Nach Durchtritt einer stöchiometrischen Menge Schwefeldioxid wird die Lösung entfärbt; vgl. F. Reich, "Beschreibung eines Apparates zur leichten und schnellen Bestimmung des Gehaltes an schwefligsaurem Gase", *Berg- und Hüttenm. Ztg.*, 17 (1858) 1, S. 2-4.
- 28 C. Winkler, "Über den Einfluss des Wasserdampfgehaltes saurer Gase auf deren Vegetationsschädlichkeit", *Z. angew. Chem.*, 7 (1896) 13, S. 370-374 (Vortrag zur Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker am 31. Mai 1896 in Halle/Saale).
- 29 wie Anmerkung 20.
- 30 F. Reich, "Die bisherigen Versuche zur Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauches bei den fiskalischen Hüttenwerken zu Freiberg", *Berg- und Hüttenm. Ztg.*, 17 (1858) 21, S. 165-168 und 22, S. 173-176.
- 31 C. Winkler, "Vorschläge zur Beseitigung und Nutzbarmachung der im Rauche der Freiburger fiskalischen Hüttenwerke enthaltenen schwefligen Säure. Denkschrift an das Königl. Sächs. Oberhüttenamt, 1880", in: O. Brunck (Hrsg.), *Clemens Winkler's Vorträge und Abhandlungen über Abgase und Rauchschäden*, Sammlung von Abhandlungen über Abgase und Rauchschäden, Heft 8, Verlagsbuchhandlung Paul Parey, Berlin, 1913, S. 51-61 (vgl. Abb. 2).
- 32 C. Winkler, "Die Unschädlichmachung der Arsen-Rückstände der Anilinfarben-Fabriken", *Verh. d. Vereins z. Befördg. d. Gewerbefleißes*, 55 (1876), S. 211-226 (Referiert in *Dtsch. Industrie-Ztg.* (1876), S. 333-334).
- 33 Th. Döring, "Zur Erinnerung an Clemens Winkler", *Z. angew. Chem.*, 18 (1905) 1, S. 1-7.
- 34 C. Winkler, "Ueber Nachweis und Untersuchung der schlagenden Wetter in den Steinkohlenbergwerken", *Jahrb. f. d. Berg- und Hüttenwesen im Kgr. Sachsen, Freiberg*, 1878, Abhandl., S. 70-76.
- 35 wie Anmerkung 15.
- 36 Diese Arbeiten sind die einzigen im gesamten Schaffen von Clemens Winkler, die er mit einem Co-Autor veröffentlichte. Er war eher ein wissenschaftlicher Einzelgänger.
- 37 G. Kreischer, C. Winkler, "Untersuchungen über Sicherheitslampen", *Jahrb. f. d. Berg- und Hüttenwesen im Kgr. Sachsen, Freiberg*, 1884, Abhandl., S. 1-77.
- 38 Humphry Davy (1778-1829), englischer Chemiker, entwickelte 1815 eine Sicherheitslampe, bei der die leuchtende Benzinflamme von einem Drahtnetz umgeben ist, welches für eine rasche Verteilung der Hitze sorgt. Methangehalte über 1 % werden durch eine bläuliche Haube über der Flamme angezeigt.

- 39 C. Winkler, "Wirkt die in unserem Zeitalter stattfindende Massenverbrennung von Steinkohle verändernd auf die Beschaffenheit der Atmosphäre", in: O. Brunck (Hrsg.), *Clemens Winkler's Vorträge und Abhandlungen über Abgase und Rauchschäden; Sammlung von Abhandlungen über Abgase und Rauchschäden*, Heft 8; Verlagsbuchhandlung Paul Parey, Berlin, 1913, S. 62-68 (Vortrag beim Zweiten Allgemeinen Deutschen Bergmannstage in Dresden 1883; Druck von E. Mauckisch, Freiberg 1883).
- 40 Winklers Kohlendioxidwert als Berechnungsgrundlage entspricht nicht ganz dem heutigen Wert von trockener Luft: 0,03 Vol.-% (= 0,04 Gew.-%).

Anhang: Nekrologe und biographische Arbeiten über Clemens Winkler

- Anonym, "Clemens Winkler †", *Chem.-Ztg.*, 28 (1904) 84, S. 995-996.
- G. Ackermann, "Clemens Winkler (1838-1904) - Anorganiker und Analytiker", *Mitt. chem. Ges. der DDR*, 24 (1977) 5, 105-110.
- G. Ackermann, *Zur Entdeckung des Germaniums durch Clemens Winkler; 100 Jahre Germanium*, Freiburger Forschungshefte A767 (1987), S. 9-16.
- G. Ackermann, Clemens Alexander Winkler (1838-1904); Clemens Winkler und die Winkler-Gedenkstätte; Denkschrift, herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg Prof. Dr. sc. techn. Horst GERHARDT zum 150. Geburtstag von Clemens Winkler am 26. Dezember 1988, S. 2-14.
- I. Asimov, "Winkler, Clemens Alexander", *Biographische Enzyklopädie der Naturwissenschaften und der Technik*, Verlag Herder, Freiburg/Basel/Wien, 1973, S. 343.
- E. Beckmann, "Clemens Winkler - Nekrolog der Kgl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften Leipzig", *Berichte d. math.-phys. Klasse d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss.*, 56 (1904).
- O. Brunck, "Clemens Winkler", *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 39 (1906) IV, S. 4491-4548.
- O. Brunck, "Clemens Winkler", *Das Buch der großen Chemiker*, Hrsg.: G. BUGGE, Verlag Chemie, Weinheim, 6. unveränderter Nachdruck 1984, Bd. 2, S. 336-350.
- Th. Döring, "Zur Erinnerung an Clemens Winkler", *Ztschr. angew. Chem.*, 18 (1905) 1, 1-7.
- S. Engels, R. Stolz (Hrsg.), "Winkler, Clemens Alexander", *ABC Geschichte der Chemie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1989, S. 413.
- J. Epperlein, R. Feige, "Clemens Winkler (1838-1904) - Absolvent der Königlichen Gewerbeschule zu Chemnitz, hervorragender Hochschullehrer und Wissenschaftler", *Wiss. Ztschr. TU Karl-Marx-Stadt*, 29 (1987) 6, S. 897-906.
- K. Heinig (Hrsg.), "Clemens Winkler", *Biographien bedeutender Chemiker - Eine Sammlung von Biographien*, 5. Aufl., Verlag Volk und Wissen, Berlin 1983, S. 299-305.

- C. G. Hinrichs, *Am. J. Pharm.* (1904) S. 532.
- R. Höltje, "Clemens Winkler und das periodische System der Elemente - Zum 100. Geburtstag Clemens Winklers", *Abhandlungen und Berichte des Deutschen Museums*, 12 (1940) H. 1.
- H.-H. Kasper, "Gedenkstätte für Clemens Winkler in Freiberg", *Mitt. chem. Ges. der DDR*, 33 (1986) 12, S. 278-281.
- H.-H. Kasper, *Winkler-Gedenkstätte. Clemens Winkler und die Winkler-Gedenkstätte*, Denkschrift, herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg Prof. Dr. sc. techn. Horst GERHARDT zum 150. Geburtstag von Clemens Winkler am 26. Dezember 1988, S. 15-21.
- B. M. Kedrov, "Die Vorhersage des Ekasiliziums und die Entdeckung des Germaniums", *NTM-Schriftenr. Gesch. Naturwiss., Technik, Med.*, 3 (1966) 8, S. 11-37.
- H. Kelker, "Freiberg und das Germanium", *Mitteilungsblatt der Fachgruppe Analytische Chemie* (1992) 2, M41-M44 und 4, M130-M133.
- W. Killy, R. Vierhaus (Hrsg.), "Winkler, Clemens (Alexander)", *Deutsche Biographische Enzyklopädie (DBE)*, K. G. Saur, München, 1999, Bd. 10, S. 528.
- W. Lauterbach, "Die wechselvolle Geschichte des Denkmals für Clemens Winkler", *Jahrbuch der Region Freiberg*, Hrsg.: S. EBERT, Freiberg, 1999, S. 151.
- W. Lauterbach, "Berühmte Freiburger - Ausgewählte Biographien bekannter und verdienstvoller Persönlichkeiten, Teil 3"; *Mitt. Freiburger Altertumsvereins* (2002) 90, S. 105-108.
- A. Lissner, "Clemens Winkler - Zum 50. Todestag des bekannten deutschen Chemikers und Entdecker des Germaniums", *Chem. Techn.*, 7 (1955) 2, S. 105-108.
- A. Lissner, "Die Beziehungen D. I. Mendelejeffs zur Bergakademie in Freiberg", *Bergakademie*, 9 (1957) 7, S. 380-382.
- A. Lissner, "Die Chemie", *Bergakademie Freiberg-Festschrift zu ihrer Zweihundertjahrfeier am 13. November 1965* (Hrsg.: Rektor und Senat der Bergakademie Freiberg), VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1965, Bd. I, S. 191-193.
- E. Papperitz, "Nachruf für den Geheimen Rat Dr. Winkler", *Jahrb. f. d. Berg- und Hüttenwesen im Kgr. Sachsen*, Freiberg, 1904.
- W. R. Pötsch, A. Fischer, W. Müller, "Winkler, Clemens", *Lexikon bedeutender Chemiker*, VEB Bibliographisches Institut, Leipzig, 1988, S. 457-458.
- J. C. Poggendorff, *Biographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exacten Wissenschaften*, J. A. Barth-Verlag, Leipzig, 3. Bd., II. Abt., 1898, S. 1452-1453 und 4. Bd., II. Abt., 1904, S. 1650-1651 sowie Verlag Chemie, Leipzig/Berlin, 5. Bd., 1926, S. 1381 und 6. Bd., Teil IV, 1940, S. 2903
- B. Rassow, "Clemens Winkler †", *Z. angew. Chem.*, 17 (1904) 41, o. S.
- H.-G. Schäfer, R. Geyer, "Clemens-Winkler-Ehrung an der Bergakademie Freiberg", *Bergakademie*, 6 (1954) 11, S. 499-502.

- W. Schellhas, "Clemens Alexander Winkler - Zur 125. Wiederkehr seines Geburtstages", *Sächs. Gebirgsheimat* (1963) 2, Juli-Bl.
- C. Schiffner, *Aus dem Leben alter Freiburger Bergstudenten*, Verlagsanstalt Ernst Mauckisch, Freiberg, 1935, Bd. I, S. 48-54 und 1938, Bd. II, S. 44-50.
- B. Sorms, *Das Verhältnis von Wissenschaft und Praxis für den Erkenntnisfortschritt in der Chemie, dargestellt am Leben und Wirken Clemens Winklers*, Dissertation, Bergakademie Freiberg, 1977 (Autorreferat: *Neue Bergbautechnik* 9 (1979) 12, 707).
- B. Sorms, "Clemens Winkler - Sein Wirken für eine wissenschaftlich-chemische Technologie gegen Ende der Industrielle Revolution in Deutschland", *NTM-Schriftenr. Gesch. Naturwiss., Technik, Med.*, 15 (1978) 2, S. 48-56.
- B. Sorms, "Clemens Winkler - Entdecker des Germaniums und hervorragender Chemietechnologe", *Sächs. Heimatbl.*, 32 (1986) 2, S. 82-85.
- K. Volke, "Ein genialer Analytiker", *Spectrum*, 19 (1988) 12, S. 32.
- K. Volke, "Ein genialer Analytiker: Clemens Winkler - zu seinem 100. Todestag", *Chemie in unserer Zeit*, 38 (2004) 4 (in Vorbereitung).
- H.-H. Walter, "Germanium - Geschichte, Gegenwart und Zukunft", *Wiss. Fortschr.*, 37 (1987) 4, S. 96-99.
- A. F. Wappler, "Zum Gedächtnis des Freiburger Ehrenbürgers Geheimen Rates Dr. Clemens Winkler und seiner Ahnen", *Mitt. Freiburger Altertumsver.* (1906) 42, S. 73-122.
- H. C. A. Winkler, "Clemens Winkler zur 50. Wiederkehr seines Todestages am 8. 10. 1954", *Bergakademie*, 6 (1954) 9, S. 385-386.
- H. C. A. Winkler, A. Lissner, A. Lange, R. Prokop, *Clemens Winkler - Gedenkschrift zur 50. Wiederkehr seines Todestages*, Freiburger Forschungshefte, D 8, Akademie-Verlag, Berlin, 1954.
- H. Wussing u. a. (Hrsg.): "Winkler, Clemens Alexander", *Fachlexikon abc Forscher und Erfinder*, Verlag Harri Deutsch, Thun/Frankfurt M., 1992, S. 612.



Abb. 2: Titelblatt einer Sammlung von Arbeiten zum Umweltschutz

Tab.: Die Gas-Absorptionsmittel Winklers, den heutigen gegenübergestellt

Gas bzw. Schadstoff	Absorptionsmittel		
	Winkler (1872) allgemeine Gase	Winkler (1882) Grubenwetter	Heute (1996) allgemeine Gase
Wasserdampf	konz. Schwefelsäure	Chlorcalcium	Calciumchlorid, wasserfrei
Kohlendioxid	Kalilauge	Barytwasser ^{a)}	Kalilauge
Schwefeldioxid	Kalilauge ^{b)} oder Jodlösung (in KJ) ^{c)}		Natronlauge
Sauerstoff	Pyrogallussäure (in KOH) ^{d)}	feuchter Phosphor oder Pyrogallussäure (in KOH) ^{e)}	Pyrogallol (in KOH) oder Chrom(II)-chlorid
Stickstoffmonoxid	gesättigte Eisenvitriollösung ^{f)}		konz. Eisen(II)-sulfatlösung, schwefelsauer
Chlor	Kalilauge ^{b)} oder Eisenchlorür (in HCl) ^{c)}		Eisen(II)-sulfat oder Natriumarsenit
Chlorwasserstoff	Kalilauge ^{b)}		
Ammoniak	verd. Schwefelsäure		verd. Salzsäure oder Natriumhypobromit
Schwefelwasserstoff	Kalilauge ^{b)} oder Jodlösung (in KJ) ^{g)}		Bleiacetat
Kohlenmonoxid	Kupferchlorür (in HCl) ^{h)}		Kupfer(I)-chlorid (in HCl oder NH ₃ -Lösung)
Kohlenstaub		Glasgespinst-Rohr	
Methan (Grubengas)		Umsatz mittels glühendem CuO zu Kohlendioxid ⁱ⁾	Sauerstoff in Explosionspipette
Stickstoff	Differenz zu 100 %	Differenz zu 100 %	Differenz zu 100 %

- a) Barytwasser = Bariumhydroxidlösung; Titration mit Oxalsäure
b) Kohlendioxid und andere in Kalilauge absorbierbaren Gase werden mitbestimmt
c) das Absorptionsmittel muß mit Kohlendioxid gesättigt sein
d) Kohlendioxid wird mitbestimmt und muß subtrahiert werden (an einem Beispiel erläutert)
e) Kohlendioxid wird vorher in der "Kalipipette" entfernt
f) Eisenvitriol = Eisen(II)-sulfat; Einschätzung Winklers: "... dass die erhaltenen Zahlen zur Zeit noch an Konstanz zu wünschen übrig lassen."
g) die Jodlösung muß mit Kohlendioxid gesättigt sein und die Absorption wegen der Schwefel- ausfällung außerhalb der Meßröhre erfolgen
h) "Chlorüre" sind die Chloride der niedrigsten Wertigkeitsstufe des Kations; Sauerstoff und Kohlendioxid müssen vorher mittels alkalischer Pyrogallussäure entfernt werden
i) Kohlendioxid wird mittels Barytwasser absorbiert und mit Oxalsäure titriert.