

## **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

### **Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige**

Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation

**Lunge, Georg**

**Braunschweig, 1903**

Erstes Kapitel. Geschichtliches und Allgemeines über  
Schwefelsäurefabrikation

## Erstes Capitel.

### Geschichtliches und Allgemeines über Schwefelsäurefabrikation.

#### Geschichte der Schwefelsäurefabrikation.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Schwefelsäure schon den Alten bekannt war (nach Rodwell, *Birth of Chemistry*); gewöhnlich schreibt man ihre erste, wenn auch unbestimmte Erwähnung dem Araber Geber zu, welcher von dem „spiritus“ spricht, der sich aus Alaun austreiben lasse und auflösende Kraft besitze. Andere geben diese Ehre dem persischen Alchemisten Abu-Bekr-*Arhajes*, welcher im Jahre 940 gestorben sein soll. Vincentius von Beauvais (um 1250) deutet auf sie hin, und Albertus Magnus (1193 bis 1280) spricht von einem *spiritus vitrioli Romani*, der nur Schwefelsäure gewesen sein kann: auch sein „*sulphur philosophorum*“ ist dasselbe. Mit aller Bestimmtheit beschreibt Basilus Valentinus in seiner „Offenbarung der verborgenen Handgriffe“ ihre Bereitung aus calcinirtem Vitriol und Kiesel, und im „Triumphwagen des Antimonii“ diejenige durch Verbrennung des Schwefels mit Salpeter (Kopp, *Gesch. d. Chem.* 3, 303); er hielt jedoch beides für verschiedene Körper.

Gerhard Dornaeus (1570) beschrieb ihre Eigenschaften genau; Libavius (1595) erkannte die Identität der Säuren aus verschiedenen Darstellungsmethoden; dasselbe that auch Angelus Sala (1613), welcher die seit Basilus wieder in Vergessenheit gerathene Thatsache hervorhob, daß man durch Verbrennen von Schwefel in feuchten Gefäßen (natürlich bei überschüssiger Luft) Schwefelsäure erhalten könne; seitdem wurde sie auf diese Weise in den Apotheken dargestellt. Eine wesentliche Verbesserung, nämlich der Zusatz von etwas Salpeter, wurde 1666 von Nicolas Le Fèvre und Nicolas Lémery in Paris eingeführt. Dies hatte dann eine Art von fabrikmäßiger Bereitung der Schwefelsäure zur Folge, welche zuerst von Cornelius Drebbel nach England eingeführt worden sein soll; sicher ist nur, daß ein Quacksalber Namens Ward die Schwefelsäurefabrikation zuerst in Richmond bei London im Großen (nach damaligem Maßstabe) betrieben hat, wohl schon um 1740 (ich finde eine Angabe für 1736). Ward wendete große Glasgefäße (bis 300 Liter Inhalt) an, welche in zwei Reihen in Sandbädern lagen, und horizontal herausstehende Hälse

hatten; am Boden enthielten sie etwas Wasser. In jedem Halse befand sich ein irdener Topf und darauf eine kleine glühende Blechschale, in welche eine Mischung von einem Theil Salpeter auf acht Theile Schwefel gebracht wurde; dann verschloß man den Hals des Gefäßes mit einem Holzpfropfen, ließ nach beendigter Verbrennung frische Luft in das Gefäß strömen und wiederholte die Operation, bis die Säure stark genug war, um die Concentration in Glasretorten lohnend zu machen. Ward nannte das Product: „Oil of vitriol made by the bell“ (wie auch schon Basilius Valentinus den Ausdruck „per campanam“ im selben Sinne brauchte), um den aus Schwefel gemachten Vitriolgeist von dem aus Eisenvitriol destillirten zu unterscheiden, welcher letztere schon früher auch in England fabrikmäßig gemacht worden war. (Eine genaue Beschreibung davon giebt zuerst J. C. Bernhardt 1755 in seinen „Chemischen Versuchen und Erfahrungen“.) Ward's so umständliches Verfahren verringerte aber immerhin den Preis der Säure von  $2\frac{1}{2}$  Schilling pro Unze (= 28,35 g), was die aus Eisenvitriol oder durch Verbrennen von Schwefel unter einer mit Wasser besetzten Glasglocke gekostet hatte, auf 2 Schilling pro Pfund (453 g).

Ein ungemein wichtiger Fortschritt in diesem Verfahren geschah durch die Einführung der Bleikammern, welche nach übereinstimmenden Angaben einem Dr. Roebuck aus Birmingham zugeschrieben wird, der 1746 eine solche Kammer von 6 Fuß im Quadrat errichtete, und in Gemeinschaft mit Garbett im Jahre 1749 eine darauf begründete Fabrik zu Prestonpans, an der Ostküste von Schottland, erbaute, um Säure zum Bleichen von Leinwand zu liefern. Die Mischung von Schwefel und Salpeter in dem obigen Verhältniß wurde in kleinen eisernen Wagen auf einer Eisenbahn in die Kammer eingefahren; diese wurde verschlossen und der Proceß intermittirend auf diese Weise fortgesetzt.

Bald folgten andere Fabriken zu Bridgenorth, zu Dowles in Worcestershire (wo die Kammern schon 10 Fuß im Quadrat gemacht wurden); 1772 wurde in London schon eine Fabrik mit 71 cylindrischen Bleikammern, jede 6 Fuß im Durchmesser und 6 Fuß hoch, errichtet. Im Jahre 1797 gab es in Glasgow allein schon sechs bis acht verschiedene Fabriken; nach den von Macraer mitgetheilten Documenten (Report on the Alkali and Bleaching Powder Manufacture of the Glasgow District, p. 8) kostete damals die Säure in Glasgow dem Fabrikanten 32 Pfd. St. pro Ton (etwa 640 Mark pro 1000 kg) und wurde verkauft zu 54 Pfd. St. pro Ton (= 1080 Mark). Dagegen war der Selbstkostenpreis einer Fabrik in Nadelcliffe bei Manchester 1799 21 Pfd. St. 10 Sch. pro Ton (= 430 Mark), allerdings ohne Capitalzinsen. Man hatte dort sechs Kammern 12 Fuß lang (= 3,6 m), 12 Fuß breit (= 3,6 m), 10 Fuß hoch (= 3,3 m), mit Dächern nach Art von Häusern, und Ventilen, die zwischen jeder Operation geöffnet wurden; auf ihrem Boden befanden sich 8 oder 9 Zoll (= 20 bis 23 cm) Wasser; alle vier Stunden wurde in jeder Kammer eine Mischung von 1 Pfund (à 453 g) Salpeter und 7 Pfund Schwefel auf eisernen Platten verbrannt, von denen je vier in jeder Kammer, mit 9 cm Abstand von einander, vorhanden waren. Die Platten waren von sehr dünnem Eisen, um sich schnell zu erhitzen, und ruhten auf Rahmen, mittelst derer sie ein- und ausgehoben werden konnten; eine Viertelstunde vor jeder Operation wurden die Ventile und

Thüren geöffnet, um Luft einzulassen. Man verbrannte auf diese Weise wöchentlich 1386 Pfund (= 628 kg) Schwefel und 198 Pfund (= 90 kg) Salpeter, welche 1800 Pfund (= 815 kg) Schwefelsäurehydrat ergaben, also einen Ertrag von 130 Proc. des Schwefels mit einem Verbrache von 14,28 Proc. Salpeter auf denselben. In sechs Wochen kam die Stärke der Säure erst auf 1,250 specif. Gew.; man ließ sie dann ab und concentrirte sie auf 1,375, in welchem Zustande sie zur Verwendung und in den Handel kam. In Prestonpans erreichte man 1800 nur eine Production an Säure von 111 Proc. des Schwefels, mit Verbrauch von 13 Proc. Salpeter auf den Schwefel; 1813 hatte man dort schon 108 Kammern von 14 Fuß Länge (= 4,2 m), 10 Fuß Höhe (= 3 m) und 4½ Fuß Weite (= 1,35 m). 1805 existirte in Burntisland (bei Edinburgh) eine Fabrik mit 360 Kammern à 5,43 cbm Inhalt.

Inzwischen war im Jahre 1766 in Frankreich die erste Bleikammer in Rouen durch Holker errichtet worden. Im Jahre 1774 wurde daselbst, auf den Rath von de la Folie, eine bedeutende Verbesserung eingeführt, nämlich die Einleitung von Wasserdampf in die Kammern während der Verbrennung des Schwefels. Im Jahre 1793 zeigten Clément und Desormes, daß die Bleikammern durch einen continuirlichen Luftstrom gespeist werden könnten, wodurch viel Salpeter erspart würde. Sie zeigten, daß die Drydation der schwefeligen Säure zu neun Zehnteln auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs stattfindet, und daß der Salpeter nur die Rolle eines Vermittlers zwischen der Luft und der schwefeligen Säure spielt. Damit war die moderne Anschauung vom Wesen des Schwefelsäureprocesses schon gegeben; es dauerte aber merkwürdig lange, ehe die Schwierigkeiten beseitigt waren, welche der Einführung des continuirlichen Systems in die Praxis gegenüber standen. Gewöhnlich schreibt man die Einführung der continuirlichen Schwefelverbrennung dem Jean Holker (einem Enkel des Obengenannten) im Jahre 1810 zu; doch hat Maclear gezeigt (a. a. O. S. 13), daß zu St. Rollox bei Glasgow schon zu Ende 1807 ein continuirliches System wenigstens theilweise eingeführt war; Dampf wurde aber daselbst erst 1813 oder 1814 eingeführt.

In Deutschland scheint die erste Bleikammer zu Ringkuhl bei Cassel errichtet worden zu sein. Eine der ältesten Kammern in Deutschland ist die um 1820 von Dr. Richard in Potschappel bei Dresden errichtete; wobei er noch, in Ermangelung eines Bleilöthers, die Kammer eigenhändig mit Zinnloth und Bügelleisen zusammensetzen mußte (nach Bode in einer Bearbeitung von H. A. Smith's Chemie der Schwefelsäurefabrikation, Freiburg 1874, S. 96). Diese Kammer wurde noch intermittirend beschickt und man erzielte für 100 Pfund Schwefel nur gegen 150 Pfund Schwefelsäure, also nur die Hälfte des heutigen Ausbringens. Man muß demnach sagen, daß die Schwefelsäureindustrie in Deutschland erst sehr spät festen Fuß gefaßt hat.

Kestner aus Thann war der Erste, welcher die Condensationsproducte der Kammerwände sammelte, um darauf gestützt einen regelmäßigeren Kammerbetrieb einrichten zu können; und für so wichtig sah man diese Neuerung gleich von Anfang an, daß Kestner nach Glasgow berufen wurde, um seine Methode in der Tennant'schen Fabrik einzuführen.

Endlich folgte 1827 die Erfindung des Gay-Lussac'schen Condensationsapparates für die aus den Kammern entweichenden Salpetergase, welcher allerdings erst 1842 zu Chauny eingerichtet wurde, und wir sind hiermit der heutigen Produktionsweise so nahe gerückt, daß wir den historischen Theil unserer Aufgabe schließen können.

### Allgemeine Principien der Schwefelsäurefabrikation.

Schwefelsäure kann auf zwei verschiedenen Wegen fabrikmäßig gewonnen werden, nämlich erstens durch Verbrennung von Schwefel oder Sulfureten zu schwefliger Säure und weitere Drydation der letzteren, oder zweitens durch Zersetzung natürlicher oder künstlich erzeugter Sulfate. Auf der letzteren Quelle beruht, außer einigen bis jetzt nicht praktisch gewordenen Vorschlägen, nur die Erzeugung von rauchendem Vitriolöl, von welcher erst später die Rede sein wird; bei weitem die Hauptmenge der Schwefelsäure dagegen wird auf dem ersteren Wege gewonnen, mit welchem wir uns zunächst beschäftigen werden. Wir werden an erster Stelle nur diejenigen Apparate und Verfahren beschreiben, welche zur factischen Fabrikation im Großen dienen, und die Aufzählung der nur vorgeschlagenen Abänderungen, zugleich mit den Darstellungsweisen nach ganz neuen Principien, erst am Schlusse bringen.

Bei der Verbrennung des Schwefels, sei es freien (gediegenen) oder an Metalle oder an Wasserstoff gebundenen, entsteht bekanntlich in erster Linie schweflige Säure,  $\text{SO}_2$ . Schwefelwasserstoff, selbst gemischt mit 70 Proc. unthätiger Gase (Stickstoff), kann wie Leuchtgas angezündet werden und brennt ohne alle Schwierigkeit fort, indem neben  $\text{SO}_2$  noch Wasserdampf entsteht. Der freie Schwefel entzündet sich an der Luft schon bei einer unter  $300^\circ$  liegenden Temperatur, und wenn er einmal angefangen hat zu brennen, so genügt die dabei entstehende Hitze, um bei hinreichendem Luftzutritt den sämmtlichen Schwefel auf die Entzündungstemperatur zu bringen. Aehnlich verhalten sich eine Reihe von Schwefelmetallen, deren bei weitem wichtigstes für unseren Zweck das Doppelt-schwefeleisen,  $\text{FeS}_2$ , ist, obwohl man hier schon ein etwas complicirteres Verfahren einschlagen muß, damit die ganze Masse vollständig verbrannt oder, wie man es hier nennt, abgeröstet werden kann. In allen Fällen entsteht nun neben der schwefligen Säure,  $\text{SO}_2$ , auch noch immer etwas Schwefeltrioxyd,  $\text{SO}_3$  (Schwefelsäureanhydrid), und bei Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf auch Schwefelsäure,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , selbst, mehr oder weniger mit Wasser verdünnt. Auch die wässrige Lösung der schwefligen Säure verwandelt sich, bei Berührung mit Luft, nach und nach in Schwefelsäure. In beiden Fällen ist es natürlich der Sauerstoff der Luft, welcher die  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_3$  bezw.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  umwandelt, aber diese Reaction geht bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur so träge vor sich, daß eine Benützung derselben für fabrikmäßige Zwecke ganz unthunlich wäre. Um nun das Verbindungsbestreben zwischen  $\text{SO}_2$  und O (sei es bei Gegenwart oder bei Abwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$ ) zu verstärken, giebt es zwei Mittel. Das eine Mittel, welches man auch bei Abwesenheit von Wasser in flüssiger oder dampfförmiger Gestalt anwenden kann, besteht in der Anwendung poröser Körper,

welche den Sauerstoff sowohl wie auch die schweflige Säure verdichten; bei der viel größeren Nähe, in welche die Molecüle auf diese Weise gebracht werden, steigert sich ihre Anziehungskraft in dem Maße, daß sie sich schließlich, wenigstens theilweise, mit einander chemisch vereinigen und, je nach Abwesenheit oder Gegenwart von Wasser, Schwefelsäureanhydrid oder Hydrat geben. Als solche poröse Körper hat man in der That Bimsstein, gebrannten Thon, Chromoxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd, ja selbst Baumwolle empfohlen. In manchen dieser Fälle kann man auch an die intermediäre Bildung von Sulfaten denken, welche sofort wieder zerfallen. Indessen ist die Wirkung dieser Körper, welche immer durch erhöhte Temperatur verstärkt werden muß, so unvollständig, daß von ihrer technischen Anwendung ganz hat abgesehen werden müssen. Besser sieht es mit dem Platin aus, welches bekanntlich eine außerordentlich starke verdichtende Kraft an seiner Oberfläche auf die Gase ausübt, so daß z. B. Wasserstoff und Sauerstoff dadurch zur directen Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur gebracht werden können. Je feiner vertheilt das Platin ist, um so größer also seine Oberfläche für ein bestimmtes Gewicht ist, desto energischer wirkt es in dieser Beziehung, und man hat die besten Resultate mit platinisirtem Bimsstein und Asbest erhalten. Es wird davon erst bei der rauchenden Schwefelsäure näher die Rede sein; an dieser Stelle genüge es, mitzutheilen, daß auch das Platin, selbst in seiner feinst vertheilten Form, nicht als Grundlage einer wirklichen Fabrikation von gewöhnlicher Schwefelsäure dienen kann, und daß seine Anwendung nur bei der Darstellung von rauchender Schwefelsäure (Anhydrid) erfolgt.

Das zweite Mittel, welches sich darbietet, um den Luftsaauerstoff mit der schwefligen Säure verbindungs-fähiger zu machen, ist das einzige, welches bisher in der Schwefelsäurefabrikation wirklich angewendet wird. Es beruht auf der Eigenschaft der Säuren des Stickstoffs, als Ueberträger des Sauerstoffs auf Schwefeldioxyd und Wasser zu dienen. Das Nähere über diesen Vorgang wird erst später, bei Betrachtung der Theorie des Schwefelsäurebildungsprocesses, angeführt werden.

Es ist eben bemerkt worden, daß die Reaction zwischen Stickstoffsäuren und schwefliger Säure nur bei Gegenwart von Wasser vor sich geht, und es muß sofort hinzugefügt werden, daß in der Praxis bedeutend mehr Wasser erforderlich ist, als hinreicht, um  $\text{SO}_4\text{H}_2$  zu bilden; es entsteht also immer eine verdünnte Schwefelsäure, und diese muß für die meisten Zwecke noch weiter concentrirt werden.

Für manche Zwecke ist auch die gewonnene Säure noch von gewissen Substanzen zu befreien, welche durch die angewendeten Rohmaterialien oder Apparate in sie gelangen, und man hat dann also eine Reinigung der Schwefelsäure vorzunehmen.

Es ergibt sich daraus folgende Eintheilung unseres Gegenstandes. Wir haben:

1. Die Erzeugung von schwefliger Säure zu besprechen und zwar, da die betreffenden Prozesse sehr verschieden von einander sind, sowohl was die Apparate als was die Ausführung betrifft a) aus Schwefel, b) aus Schwefelmetallen.

2. Haben wir die Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure zu beschreiben, welche stets in den sogenannten Bleikammern vorgenommen wird, und dabei auch die Einführung der Salpetersäure, des Dampfes etc., sowie die Wiedergewinnung der durch den Zug fortgeführten Salpetergase zu beschreiben;

3. ist die Reinigung,

4. die Concentration der Schwefelsäure zu beschreiben, und es schließt sich

5. die Verwerthung der bei der Fabrication namentlich aus Schwefelmetallen fallenden Nebenproducte an. Allen diesen Capiteln aber werden wir eine Besprechung der Rohmaterialien der Schwefelsäurefabrication voranschicken.

## Zweites Capitel.

### Die Rohmaterialien der Schwefelsäurefabrication.

#### 1. S c h w e f e l.

Der Schwefel, welcher ja in der Natur im gediegenen Zustande gefunden wird, ist dem Menschengeschlechte seit den ältesten Zeiten bekannt gewesen. Er wird sowohl in der Bibel, wie in den homerischen Gedichten öfters erwähnt. Die Römer erhielten ihn augenscheinlich schon in derselben Weise, wie dies jetzt geschieht, durch Aus schm elzen aus dem mergeligen oder anderen Rohgestein. Die Alten verwendeten ihn hauptsächlich zum Räuchern, sowohl zu Zwecken der Desinfection als für religiöse Gebräuche (man denke an die wohlbekannte Stelle in der Odyssee, wo Odysseus sein Haus nach der Tödtung der Freier reinigt); außerdem auch zu vielen anderen Zwecken, zu denen er noch heute verwendet wird, wie zur Reinigung von Weinsäffern, zur Zerstörung von Pilzwucherungen in Weinbergen und Obstgärten, zu Pflastern gegen Hautkrankheiten, zum Anzünden von Feuern und zur Zubereitung von Fackeln, zum Ritten von Glas, zum Bleichen und zur Nielloarbeit auf Metallen <sup>1)</sup>.

Bekanntlich wird der Schwefel heute außer zu diesen auch noch zu vielen anderen Zwecken benutzt, aber wir haben es hier nur mit seiner Verwendung in der Fabrication von Schwefelsäure zu thun.

<sup>1)</sup> Ich verdanke diese geschichtlichen Notizen einer Abhandlung von Prof. G. Blümner in der „Festschrift zur Begrüßung der Philologenversammlung“, Zürich 1887, S. 23 ff.