universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation

Lunge, Georg

Braunschweig, 1903

Siebzehntes Kapitel. Anwendungen der Schwefelsäure und Statistik

urn:nbn:at:at-ubi:2-5160

zuscheiden. Wagner (Jahresber. f. 1874, S. 272) macht mit Recht darauf aufmerksam, daß bei diesem Processe ja die Schwefelsäure als Alkalisulfat im Rückstande bleiben wird.

V. Schwefelsäure durch Elektricität.

Reynoso ließ sich 1875 ein Patent darauf geben (Dingl. polyt. Journ. **219**, 472), durch ein comprimirtes, auf sehr niedriger Temperatur gehaltenes Gemisch von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft elektrische Funken durchschlagen zu lassen. Die Bildung von SO_3 aus einem Gemenge von 2 Vol. SO_2 und 1 Vol. O durch Elektricität ist von H. Buff und A. W. Hofmann (Ann. Pharm. **113**, 129) im Jahre 1860 zuerst beobachtet worden; Deville (Bull. Soc. Chim. [2] **3**, 366; Liebig's Jahresber. 1865, S. 59) hat beobachtet, daß man bei Gegenwart von Vitriolöl, welche die SO_3 absorbirt, das ganze Gasgemenge auf diese Weise zu SO_3 vereinigen kann.

Siebzehntes Capitel.

Anwendungen der Schwefelsäure und Statistik.

Die hauptsächlichsten Anwendungen der Schwefelsäure sind folgende:

I. Im mehr oder weniger verdünnten Zustande (60° B. = 71° D. und darunter). Vor Allem zur Darstellung von Glaubersalz (Natriumsulfat) und Salzsäure, und dadurch mittelbar von Soda, Chlorkalk, Seife, Glas und unzähligen anderen Producten. Ferner von Superphosphat und anderen künstlichen Düngemitteln. Diese beiden Anwendungen dürften wohl wenigstens $^9/_{10}$ aller producirten Schwefelsäure consumiren. Weitere Anwendungen sind: zur Darstellung der schwefligen Säure, Salpetersäure, Stearinsäure, Phosphorsäure, Flußsäure, Borsäure, Kohlensäure, Chromsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure; des Phosphors, Jods, Broms; der Sulfate von Kalium, Ammoniak, Baryt (Blanc fixe), Kalk (als „Pearl Hardening"), namentlich auch zur Abscheidung von Baryt oder Kalk als Sulfate bei chemischen Processen; der Sulfate von Magnesium, Thonerde, Eisen, Zink, Kupfer, Quecksilber (als Durchgangsstadium für Calomel und Sublimat); in der Metallurgie des Kupfers, Kobalts, Nickels, Platins, Silbers; zur Reinigung (Beize) der Eisenbleche für Verzinnung und Verzinkung derselben, zu der des Kupfers, Silbers ꝛc. Zur Fabrikation des Kaliumbichromats, zur Betreibung galvanischer Elemente,

also in der Telegraphie, zu der galvanischen Vergoldung, Versilberung ꝛc.; zur Fabrikation des gewöhnlichen Aethers und der künstlichen Aetherarten; zur Fabrikation des Garancins; zur Darstellung und Reinigung vieler organischer Farbstoffe, namentlich des oxydirenden Gemisches von Kaliumbichromat und Schwefelsäure; zur Darstellung von Pergamentpapier; zur Reinigung mancher Mineralöle; zuweilen zu derjenigen des Leuchtgases; zur Fabrikation des Stärkesyrups und Stärkezuckers; zur Saccharification des Getreides; zur Neutralisation der alkalischen Reaction von zur Gährung bestimmten Flüssigkeiten (Melasse, Preßhefenfabrikation); von Kohlensäure für moussirende Getränke; zur Vorbereitung des Talges zum Ausschmelzen; zur Gewinnung von fetten Säuren aus Seifenwässern; zur Zerstörung der Pflanzenfasern in gemischten Lumpen; zum Entkletten (Carbonisiren) der Wolle; ganz allgemein in der Färberei, dem Zeugdruck, der Gerberei; als chemisches Reagens in unzähligen Fällen; in der Medicin gegen Bleivergiftungen und in vielen anderen Fällen.

II. Im concentrirten Zustande (gewöhnliche Säure von 66° B. = 84° D.) zur Darstellung der fetten Säuren durch Destillation, zur Reinigung des Rüböles; zur Fabrikation von Pikrinsäure, Nitrobenzol und anderer Nitrokörper und Salpetersäureester; zur Reinigung des Benzols, des Petroleums, Paraffinöles und anderer Mineralöle; zum Austrocknen der Luft, namentlich für Laboratoriumszwecke; aber auch zum Trocknen von Chlorgas in Deacon's Proceß (hierzu kann man auch Säure von 60° B. verwenden); im Allgemeinen als wasserentziehendes Mittel; zur Erzeugung von Kälte durch Verdampfung von Wasser im luftverdünnten Raume.

III. In möglichst concentrirtem Zustande (als Säure von 96 bis 98 Proc. H_2SO_4 und Monohydrat) zur Affinirung des Goldes und Silbers, Entsilberung des Kupfers ꝛc.; zur Fabrikation von Sulfosäuren organischer Körper, zum Auflösen des Indigos; zur Darstellung vieler Nitrokörper und Salpetersäureester; namentlich wird sie für die Fabrikation von Nitroglycerin und Nitrocellulose (Schießwolle) stets so stark als möglich verlangt.

IV. Als rauchendes Vitriolöl. Zur Fabrikation vieler organischer Sulfosäuren; in der Fabrikation künstlicher Farbstoffe; zur Reinigung von Ozokerit; zur Darstellung von Stiefelwichse; zur Verstärkung von gewöhnlicher Schwefelsäure für die Fabrikation von Pyroxylin u. s. w.

Statistisches.

Nach der amtlichen Statistik betrug die Schwefelsäureproduction in Deutschland im Jahre

1879	135106	Tons
1882	286953	„
1885	343294	„
1886	325722	„
1887	347529	„
1888	399938	„
1890	460081	„

Diese Zahlen besitzen leider (wie so viele andere statistische Angaben) nur einen äußerst geringen Werth, da unter der gleichen Rubrik ganz verschiedene Sachen zusammengefaßt sind. Bis zum Jahre 1881 bedeuten die amtlichen Angaben nur die „metallurgische“ Schwefelsäure, späterhin die gesammte producirte Schwefelsäure, einschließlich der in derselben Fabrik gleich weiter zur Darstellung von Sulfat, Superphosphat u. s. w. verwendeten. Bis 1886 wurde „englische Schwefelsäure“, umgerechnet auf 60° B., und rauchende Schwefelsäure besonders aufgeführt; von 1887 an unterscheiden die Zahlen überhaupt nicht zwischen 50grädiger, 60grädiger, 66grädiger und rauchender Säure! Sie geben also nicht einmal eine Vorstellung davon, ob die Erzeugung von Schwefelsäure überhaupt zugenommen oder abgenommen hat, während doch der gewöhnliche Leser, dem obige Erläuterungen nicht zur Hand sind, irrigerweise glauben muß, daß die „amtlichen“ Zahlen etwas bedeuten, und daher geradezu irregeführt wird.

Die Einfuhr von Schwefelsäure nach Deutschland betrug im Jahre

1888	6711 Tons,	die Ausfuhr	15211 Tons
1891	7189 „	„ „	16625 „

Wirklich brauchbare Ermittelungen über die in Deutschland erzeugte Schwefelsäure kann ich nur für wenige Jahre auffinden. Für 1882 hat Hasenclever (Chem. Ind. 1884, S. 78) folgende Berechnung aufgestellt:

Herkunft des Erzes	Verbrauchtes Erz	Säure von 60° B. erzeugt	Entsprechend H_2SO_4
	Tons	Tons	Tons
Deutschland	130892	183249	142934
Spanien	55000	90750	70785
Ungarn, Norwegen u. s. w. . . .	9000	13950	10881
Gemischte Erze zu Oker, Freiberg, Mansfeld	—	40200	31356
Zinkblende	—	30000	23400
		358149	279356

Im Jahre 1888 gab es in Deutschland 66 Werke, in denen Schwefelsäure ein Hauptproduct, und 13 Werke, in denen sie Nebenproduct war.

Für 1890 giebt Hasenclever (Chem. Ind. 1892, S. 71) folgende Berechnung. Die Förderung von Schwefelkies in Deutschland betrug 124000 Tons; aus den einheimischen Erzen kann man auf 100 kg Pyrit nur etwa 145 kg Schwefelsäure von 60° B. rechnen. 8200 Tons Kies wurden ausgeführt und etwa 20000 Tons mögen in der Papierfabrikation für Sulfitcellulose verbraucht worden sein, so daß etwa 95800 Tons für Schwefelsäurefabrikation übrig bleiben. Dazu kamen 209000 Tons spanischer und portugiesischer Kies mit etwa 50 Proc. Schwefel, der etwa 172 Proc. Schwefelsäure von 60° B. giebt; ferner 75313 Tons Säure aus Zinkblende, 43689 Tons aus Kupferkiesen u. dergl. zu Oker, Mansfeld u. Freiberg, und 10000 Tons aus Gasschwefel, also:

	Schwefelsäure von 60° B.
Aus deutschem Kies 95800 Tons zu 145 Proc. .	138910 Tons
„ spanischem Kies 209000 Tons zu 172 Proc.	359480 „
„ Zinkblende	75313 „
„ Kupferkies u. dergl.	43689 „
„ Gasreinigungsmasse	10000 „
	627392 Tons
Oder umgerechnet auf Monohydrat . . .	490000 „

Oesterreich führt ungefähr ebenso viel Schwefelsäure ein wie aus, nämlich 4000 bis 5000 Tons (Näheres in Chem. Ind. 1889, S. 474).

Italien besaß im Jahre 1879 13 Schwefelsäurefabriken, meist von kleinem Umfange, mit einer Gesammtproduction von 7140 Tons 50grädiger, 2210 Tons 60grädiger und 3520 Tons 66grädiger Säure (Alles nach Baumé), insgesammt 9483 Tons H_2SO_4. Seit jener Zeit hat sich die Schwefelsäureproduction in jenem Lande mindestens verdoppelt.

Frankreich producirte im Jahre 1867 90000 Tons, 1877 150000 Tons, 1889 234000 Tons Schwefelsäure. Die Ausfuhr betrug im Jahre 1889 13190 Tons, die Einfuhr 6758 Tons; 1890: Ausfuhr 5687 Tons, Einfuhr 3545 Tons; 1891: Ausfuhr 3116 Tons, Einfuhr 2948 Tons. Der Verbrauch an Schwefelsäure in Frankreich mit Berücksichtigung der Ein- und Ausfuhr war nach dem Rapport du Jury (Paris 1891), S. 42, im Jahre:

1878	146800 Tons		1884	168900 Tons	
1879	135500 „		1885	162300 „	
1880	142000 „		1886	180600 „	
1881	166300 „		1887	213700 „	
1882	171000 „		1888	210000 „	(ungefähr)
1883	163600 „				

Für England (mit Schottland und Irland) habe ich fast ausschließlich nach amtlichen Quellen, welche aber mit aller nöthigen Vorsicht benutzt wurden, eine Statistik der Production und des Verbrauches von Schwefelsäure auf folgender Grundlage aufgestellt (Chem. Ind. 1884, S. 213). Aus dem Betrage des eingeführten Pyrits kann man auf der Grundlage von 130 H_2SO_4 für je 100 Pyrit die Menge der fabricirten Säure berechnen. Die Menge des zu Sulfat verarbeiteten Kochsalzes, im Verhältniß von 7 Salz = 4 Pyrit oder 100 Salz = 75 H_2SO_4, giebt diejenige der zur Sulfatfabrikation verwendeten Säure. Der Rest kann als wesentlich für Düngerfabrikation verbraucht angesehen werden, indem man annimmt, daß fast alle für sonstige Zwecke verbrauchte Schwefelsäure aus sicilianischem Schwefel stammt. Alle Säure ist auf Monohydrat, H_2SO_4, berechnet und gelangte ich zu den Zahlen in nachfolgender Tabelle.

Diese nach allen mir damals zugänglichen Quellen gegebene Statistik ist doch vermuthlich in einem erheblichen Punkte unrichtig, nämlich der Menge der aus sicilianischem Schwefel gemachten Säure. In Folge der damals bestehenden Unmöglichkeit, die Menge des für Schwefelsäurefabrikation in England verbrauchten

Jahr	Säure aus Pyrit gemacht Tons	Zur Sulfatfabrikation verbraucht Tons	Pyritsäure, anderweitig verbraucht Tons	Säure aus sicilianischem Schwefel gemacht Tons	Gesammtsäure gemacht Tons
1878	747900	417406	330494	124271	872171
1879	716625	445265	271360	116884	833509
1880	771771	501612	270159	133653	905424
1881	736797	475724	261073	115599	852396
1882 . . .	806793	472151	334642	134742	941535
1883	815574	484252	331322	125064	940638

Rohschwefels zu erfahren, glaubte ich sämmtlichen in England eingeführten Rohschwefel als für den erwähnten Zweck verbraucht annehmen zu dürfen, da die Erzeugung von Schwefel aus Sodarückständen u. s. w. in England selbst wohl den Verbrauch für Zündholzfabrikation, Schießpulver u. s. w. decken könnte. Doch ist diese Annahme keinesfalls statthaft, wie man aus dem 25. Berichte der Sodainspection (für das Jahr 1888) ersieht, wo zum ersten Male (und zwar auf Anregung des Verfassers) die Menge des zur Schwefelsäurefabrikation verbrauchten Rohschwefels angegeben ist, und zwar 17975 Tons, was 51300 Tons H_2SO_4 entsprechen würde. Da nun gar nicht anzunehmen ist, daß erst 1879 bezw. 1883 die Menge der Rohschwefelsäure sich so stark vermindert habe, so werden wir jedenfalls den ungefähren Betrag von 70000 Tons von der vorletzten Spalte der obigen Tabellen abziehen, und auch die Zahlen der letzten Spalte (die Gesammterzeugung von Schwefelsäure) um denselben Betrag vermindern müssen.

Die in den Jahren 1884 bis 1889 nach England eingeführten Mengen von Schwefelkies finden sich oben in der Tabelle S. 30 angeführt.

Die Zahl der im Jahre 1889 in Großbritannien und Irland unter Inspection stehenden Schwefelsäurefabriken, einschließlich derjenigen, welche ihre Säure vollständig selbst weiter verarbeiteten, betrug 253.

In den Vereinigten Staaten bestanden (nach brieflicher Auskunft von Dr. Weidig) im Jahre 1891 114 Schwefelsäurefabriken mit einer jährlichen Gesammterzeugung von etwa 500000 Tons Säure (als concentrirte berechnet).

Nach dem Engineering and Mining Journal 1892, p. 74 verbrauchten die Vereinigten Staaten im Jahre 1891:

Rohschwefel	120000 Tons
Schwefelkies, im Lande gewonnen .	120000 „
„ eingeführt	130000 „

Dies würde allerdings eine erheblich größere als die oben angeführte Menge von Schwefelsäure bedeuten. Jedenfalls ist die Fabrikation desselben dort in sehr schneller Ausdehnung begriffen, namentlich auch in den früher so wenig industriellen Südstaaten.