K. B. LEHR- U. VERSUCHS-ANSTALT MÜNCHEN

Tafel CLIV.

Apparat zur Fabrikation der Schwefelsäure.

Das neueste und beste Verfahren der Schwefelsäure-Fabrikation in England.

Obschon bei der Fabrikation der Schwefelsäure sowohl in England als in Frankreich verschiedene Methoden angewendet werden, so stimmen sie doch alle darin überein, daß durch die Verbrennung des Schwefels schwefelig-saures Gas erzeugt wird, welches man in eine Bleikammer leitet, wo es durch irgend eine Stickstoffsäure (d. h. durch Salpetersäure, salpetrige Säure oder untersalpetrige Säure) oxydirt und in Schwefelsäure verwandelt wird.

Das beste Verfahren, das in dieser Beziehung jetzt in England angewendet wird, ist folgendes:

Auf einer eisernen Platte in einem Ofen, Figur 1. a., wird Schwefel verbrannt, wobei der Zutritt der Luft durch eine oder mehrere Oeffnungen in der Ofenthür regulirt werden kann. Während der Verbrennung verbindet sich jedes Atom Schwefel mit zwei Atomen Sauerstoff der Luft zu einem Atom schwefelig-saurem Gas, welches durch die Röhre oder den Schlot f in eine Bleikammer b geleitet wird, deren Boden 4 oder 5 Zoll hoch mit Wasser bedeckt ist. Die Größe der Bleikammern ist in verschiedenen Fabriken gar sehr verschieden. Diejenige, von welcher die beikommende Tafel eine Abbildung giebt, war 70 engl. Fuß lang, 20 breit und 20 hoch.

Um die schwefelige Säure zu oxydiren und in Schwefelsäure zu verwandeln, werden auf die Weise salpetersaure Dämpfe erzeugt, daß man auf salpetersaures, in einem eisernen Topf oder dergleichen Schaale befindliches Kali (dieser Topf steht ebenfalls auf der Ofenplatte) Schwefelsäure einwirken läßt und die Dämpfe zugleich mit der schwefeligen Säure in die Bleikammer leitet. Um die gegenseitige Wirkung der Gase zu erleichtern, leitet man auch Wasserdampf in die Kammer. Es finden alsdann gewisse chemische Veränderungen statt, und ein Resultat derselben ist Schwefelsäure, die sich im Wasser auflöst.

Ein anderes Verfahren, welches in einigen Fabriken angewendet wird, ist nachstehendes:

Man vermischt den Schwefel mit $\frac{1}{8}$ seines Gewichts salpetersaurem Kali oder salpetersaurem Natron und verbrennt dieses Gemenge entweder in der Kammer oder außerhalb derselben in einem besondern Ofen auf eisernen oder bleiernen Platten.

Diese beiden Verfahrungsarten lassen sich auf folgende Weise erklären: Wenn wasserfreies schwefelig-saures und salpeterig-saures Gas mit einander gemischt werden, so ist keine Veränderung zu bemerken; wenn aber einige Tropfen Wasser hinzukommen, so entsteht eine krystallische Verbindung (untersalpetriges Schwefelsäurehydrat). Bringt man diese Verbindung mit einer großen Menge Wasser in Berührung, so findet Aufbrausen statt, es entbindet sich Stickstoff-Deutoxyd, und die Schwefelsäure bleibt in Auflösung. Nach Gaultier de Claubry besteht die gedachte krystallische Verbindung aus

wasserfreier Schwefelsäure	68,000	$4\frac{1}{2}$ Atom	= 180
untersalpetriger Säure .	13,073	1 Atom	= 38
Wasser	18,927	6 Atom	= 54
	100,000		272

Die schwefelige Säure entzieht nämlich der Salpetersäure Sauerstoff, und es entsteht dadurch Schwefelsäure und irgend eine Verbindung des

Sauerstoffes und Stickstoffes (vielleicht untersalpetrige Säure).

Reagentien.	Ergebnisse.
$_2\ddot{S}$	$\dddot{N}$
$\dddot{N}$	$_2\ddot{S}$

Wahrscheinlich wird indessen die untersalpetrige Säure nicht sogleich gebildet, sondern, indem ein Atom schwefeliger Säure der Salpetersäure ein Atom Sauerstoff entzieht, verwandelt sich letztere in salpetrige Säure, welche durch ein anderes Atom schwefeliger Säure fernerweit ihres Sauerstoffes beraubt wird; und auf diese Weise entsteht untersalpetrige Säure.

Durch den Contact untersalpetriger und Schwefelsäure mit etwas Wasser entsteht die bereits erwähnte krystallische Verbindung, die in das Wasser der Kammer fällt und hier zersetzt wird: die Schwefelsäure wird nämlich aufgelös't und die untersalpetrige Säure in salpetrige Säure und Salpetergas (Stickstoff = Deutoxyd) verwandelt. Indem letzteres Gas sich in der Kammer verbreitet, absorbirt es 2 Atome Sauerstoffgas und wird wiederum in salpetrige Säure verwandelt, die nun auf neue schwefelige Säure wirkt und eine ähnliche Reihe von Veränderungen erfährt, wie die eben beschriebene.

Diese krystallische Verbindung entsteht, wegen des großen Ueberschusses von Wasserdämpfen in der Kammer, selten in reichlichem Maaße, zuweilen aber in der Röhre oder im Schlote, welcher die Dämpfe aus dem Ofen der Bleikammer zuführt.

Das zweite Verfahren erklärt sich auf folgende Weise: es verbindet sich ein Theil des Schwefels mit dem Sauerstoffe der Luft zu schwefeligsaurem Gas, während ein anderer Theil desselben den Salpeter zersetzt und schwefelsaures Kali, sowie auch Stickstoff = Deutoxyd liefert.

Reagentien.	Ergebnisse.
$_2Ox$ (der Luft)	$\ddot{S}$
$_2S$	$\dddot{N}$
$\dot{K}\ \dddot{N}$	$K\ \dot{S}$

Das schwefelsaure Kali bleibt auf der Platte zurück, während das entweichende Salpetergas sich mit 2 Atomen Sauerstoff zu salpetriger Säure verbindet. Indem nun letztere auf die schwefelige Säure reagirt, entstehen Schwefelsäure und untersalpetrige Säure. Letztere wird durch das Wasser in salpetrige Säure und Stickstoff = Deutoxyd zerlegt, wie schon oben erwähnt worden.

Statt des Schwefels nimmt man zur Erzeugung der schwefeligen Säure auch manchmal Doppelschwefeleisen.

In Frankreich kocht man eine Mischung von Syrup und Salpetersäure, um die gewünschten Gase (Stickstoff = Deutoxyd und salpetrige Säure) zu erhalten, die zur Oxydation der schwefeligen Säure nothwendig sind. Im Kessel (der aus Platin besteht) bildet sich alsdann Oxalsäure.

Wenn die Flüssigkeit in der Bleikammer eine specifische Schwere von 1,5 erlangt hat, so wird sie mittelst bleierner Röhren in rectanguläre bleierne Kessel geleitet, wo sie abgedampft und concentrirt wird. In manchen Fabriken wird das Concentriren ganz weggelassen. Um die Säure auf's Vollkommenste zu concentriren, kocht man sie noch zuletzt in Retorten aus Glas oder aus Platin. Hier verliert die Säure einen Theil ihres Wassergehaltes, aber auch etwas schwefelige Säure, und wird endlich mittelst eines Platinhebers auf Flaschen gezogen.

Der Rechnung nach, sollten 16 Theile Schwefel 49 Theile Schwefelsäure = Protohydrat geben, nämlich:

16 Schwefel.
24 Sauerstoff.
9 Wasser.

49 Schwefelsäure-Protohydrat.

In der Praxis kann man indessen 48 Theile Schwefelsäure-Protohydrat als das Maximum betrachten, und es giebt wenige Fabrikanten, welche so viel gewinnen.

Beschreibung der Bleikammer nebst den dazu gehörigen Oefen, so wie der Anlage einer Schwefelsäure-Fabrik im Großen.

a. Der Ofen. — Statt des Rostes liegt eine eiserne Platte in demselben, auf welcher der Schwefel verbrannt wird. Um diese Platte zu heizen, nachdem die Verbrennung begonnen hat, giebt man bloß einige glühende Steinkohlen auf dieselbe und trägt alsdann eine Schaufel voll Schwefel ein. Die Ofenthür ist mit zwei Oeffnungen versehen, deren eine verschlossen werden kann, sobald die Verbrennung zu rasch ist. Auf der Platte sieht man den eisernen Topf, welcher das salpetersaure Kali (Salpeter) und die Schwefelsäure enthält. Die schwefelige Säure und die Salpetersäure treten durch den Schlot in die Bleikammer b. An der einen Seite dieser Kammer sieht man das Fahrloch l, durch welches die Arbeiter in die Kammer steigen, wenn der Proceß der Schwefelsäure-Bildung eben nicht im Gange ist. Die Stärke der Flüssigkeit in der Kammer wird von Zeit zu Zeit mittelst eines Hydrometers geprüft und für diesen Zweck eine kleine Quantität von Flüssigkeit mittelst des Hahnes m abgezapft. Der Kessel e versorgt die Kammer durch die Röhre gg mit Dampf; c und d sind kleinere Bleikammern, in welche das rückständige Gas aus der ersten oder großen Kammer durch die Röhre h und i übertritt, ehe es durch die Ausgangsröhre k in die freie Luft entweicht.

Fig. 2. giebt den Grundriß einer Schwefelsäure-Fabrik im Großen.

A. Rectangulare bleierne Kessel, in welchen die Säure, wie sie aus den Bleikammern kommt, concentrirt wird. B. Bleikammern zur Bildung der Säure; cc und dd Oefen, in welchen der Schwefel verbrannt und die salpetersauren Dämpfe erzeugt werden. E. Besondere Abtheilung, in welcher sich die Platinkolben f f zur vollständigen Concentrirung der Säure befinden.

Darstellung der wasserfreien Schwefelsäure.

Reine oder wasserfreie Schwefelsäure läßt sich leicht auf die Weise darstellen, daß man die rauchende oder Nordhäuser Schwefelsäure in einer gläsernen Retorte mittelst mäßiger Wärme destillirt und die Vorlage mit Eis umgiebt. Die Säure nimmt im Hals der Retorte und in der Vorlage feste Gestalt an, ist nunmehr ein krystallischer Körper, der im äußern Ansehn große Aehnlichkeit mit dem Asbest hat. An der Luft stößt er dichte weiße Dämpfe aus, wie das Fluorid des Borons. Diese krystallisirte Schwefelsäure schmilzt bei 64° F. und erreicht den Siedepunct zwischen 104 bis 122° F. (32° bis 40° R.). Sie besteht aus

1 Atom Schwefel	16.
3 Atom Sauerstoff (8×3) . .	24.
1 Atom wasserleere Säure . .	40.

Die Nordhäuser Schwefelsäure ist bekanntlich eine dunkelbraune Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, die an der Luft häufige weiße Dämpfe ausstößt. Ihre specifische Schwere beträgt ungefähr 1,9. Sie wird in Flaschen aus Steingut versendet und besteht aus

2 Atom wasserleere Schwefelsäure (40×2)	80.
1 Atom Wasser	9.
1 Atom Doppelschwefelsäure-Hydrat .	89.

oder:

1 Atom wasserleere Schwefelsäure . .	40.
1 Atom Schwefelsäure-Protohydrat . .	49.
	89.

Die Schwefelsäure ist, wie man annehmen darf, niemals verfälscht, obschon sie in Folge ihrer Fabri-

kationsart leicht Unreinigkeiten enthalten kann. So enthält sie häufig schwefelsaures Blei, von der Bleikammer herrührend, in Auflösung, was sich jedoch leicht auf die Weise entdecken läßt, daß man die Säure mit Wasser verdünnt, wo dann das schwefelsaure Salz zu Boden fällt.

Characteristische Testmittel der Schwefelsäure.

Wenn man eine Auflösung eines Barytsalzes, z. B., Chlor-Barium, einer Flüssigkeit zusetzt, welche Schwefelsäure in Auflösung enthält, so entsteht ein weißer Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, welcher sich von andern unauflöslichen Barytsalzen auf zweifache Weise unterscheidet, nämlich dadurch, daß er sich 1) in starker Salpetersäure oder in den Alkalien nicht auflös't; und 2) daß er, auf glühenden Holzkohlen erhitzt, in Schwefel-Barium sich verwandelt, das, mit Salzsäure behandelt, Schwefelwasserstoffgas ausgiebt, welches man theils durch seinen Geruch, theils daran erkennen kann, daß es ein mit Bleizuckerauflösung befeuchtetes Papier schwarz färbt.

Ein anderes Testmittel der Schwefelsäure ist ein auflösliches Bleisalz (wie z. B. essigsaures Blei), welches einen starken weißen Niederschlag von schwefelsaurem Blei bewirkt.

Erhitzt man Schwefelsäure mit organischen Stoffen, so entbindet sich schwefeligsaures Gas, welches an seinem Geruch und an seiner Desoxydationsfähigkeit erkennbar ist. Destillirt man, z. B., in einer kleinen Röhrenretorte Schwefelsäure mit etwas Gallertstoff, so wird sich ergeben, daß die Flüssigkeit in der Vorlage schwefelige Säure enthält; und wenn man dieser Flüssigkeit etwas Jodinsäure zusetzt, so werden sich sogleich Schwefelsäure und freie Jodine bilden. Letztere kann man durch ihre Wirkung auf die Stärke erkennen. (London medical Gazette for March 1836.)