

Isopropyl-2-thiophen

Von diesen wurde I. in einem Schieferteeröl gefunden, das aus einem in der Nähe des Achensees vorkommenden Ölschiefer destilliert worden war, während II. und III. aus einem Schieferteeröl stammten, das bei Seefeld in Tirol gewonnen wurde.

Zweifelsohne lassen sich auch die Thiophenverbindungen der Steinkohlen- und Braunkohlenteeröle ebenso wie das für die Schieferteeröle im Jahre 1915 beschrieben worden ist<sup>5)</sup> in Form ihrer Acetylverbindungen sowie kristallisierter Derivate derselben isolieren. So haben auch bereits J. K. Pfaff und A. Kreutzer 2-Methyl-2-acetothienon aus Braunkohlenteerbenzin erhalten unter Benutzung von Phosphorpentoxyd als Kondensationsmittel<sup>6)</sup>. Dagegen ist die früher übliche Methode zur Gewinnung von Thiophenverbindungen mittels Quecksilberchlorid, die für Thiophen selbst ohne Schwierigkeiten zum Ziele führt<sup>7)</sup>, in den meisten Fällen unbrauchbar, weil außer Thiophen nur eine beschränkte Anzahl seiner Homologen mit Sublimat glatt reagiert. Nach Friedel-Crafts lassen sich dagegen alle Thiophenverbindungen verarbeiten, die mindestens ein Wasserstoffatom direkt an den Thiophenring gebunden enthalten. — Wahrscheinlich finden sich auch solche Thiophenverbindungen in den Teerölen vor, bei denen alle vier Thiophen-Wasserstoffatome durch Alkylgruppen oder durch ringförmig geschlossene Kohlenstoffketten ersetzt sind. Solche Körper müssen ebenso wie die hexasubstituierten Benzole indifferent gegenüber den für aromatische Kohlenwasserstoffe typischen Reagenzien sein. Sie sind wahrscheinlich in dem geringen Ölanteil (neben gesättigten Kohlenwasserstoffen) enthalten, der bei der Sulfurierung der Rohöle zurückbleibt. Für ihre Isolierung fehlt vorläufig noch die Methode. [A. 196.]

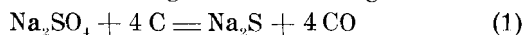
## Über die Reduktion von Natriumsulfat zu Schwefelnatrium

von Prof. PETER P. BUDNIKOFF.

Laboratorium für anorganisch-chemische Technologie an dem Technologischen Institut Charkow (Rußland).

(Eingeg. am 20. Juni 1926)

Das heute am meisten verwendete Verfahren der Darstellung von Schwefelnatrium beruht auf der Reduktion von Natriumsulfat mit Kohle<sup>1)</sup> bei einer Temperatur von etwa 1000° laut folgender Gleichung:



Die für diesen Prozeß erforderliche Temperatur ist infolge des exothermen Verlaufs des Prozesses leicht erreichbar<sup>2)</sup>.

Theoretisch müssen aus 142 Teilen Natriumsulfat und 48 Teilen Kohle 78 Teile Schwefelnatrium entstehen. Gewöhnlich schwankt aber das Verhältnis von Sulfat zu Kohle zwischen 1:1 und 3:1, was

<sup>5)</sup> H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1822 [1915].

<sup>6)</sup> J. K. Pfaff und A. Kreutzer, Z. ang. Ch. 36, 437 [1923]; vgl. W. Steinkopff, Liebigs Annalen 424, 1 [1920].

<sup>7)</sup> O. Dimroth, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 759 [1899]; 35, 2035 [1902].

<sup>1)</sup> Die Reduktion kann auch mit Hilfe von Erdöl, Masut, Pech, Teer u. a. durchgeführt werden.

<sup>2)</sup> Über die Darstellung von Schwefelnatrium in der Praxis siehe die Abhandlung des Verfassers „Schwefelnatrium“ in der Zeitschrift „Chemische Industrie“ (russ.) 1, 1—7 [1926].

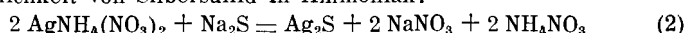
von den Beschaffenheiten beider Ausgangsstoffe abhängig ist. Die Schmelzdauer ist 30 Minuten bis 1 Stunde.

Folgende Fragen sind nach Meinung des Verfassers in der Literatur noch nicht genügend aufgeklärt worden: die erforderliche Kohlenmenge, die günstigste Schmelztemperatur, die Dauer des Verfahrens, der Einfluß der in der Schmelze befindlichen, verschiedenen, beigemengten Stoffe auf die Ausbeute an Schwefelnatrium; indessen haben diese Fragen nicht nur theoretische, sondern auch große praktische Bedeutung.

Zur Aufklärung aller erwähnten Einflüsse, der Kohle, der Temperatur, der Zeit und der verschiedenen Beimengungen auf den Reaktionsverlauf und dessen Endeffekt, wurden vom Verfasser eine Reihe von Untersuchungen im Laboratorium, sowie im fabrikmäßigen Maßstabe durchgeführt.

**Arbeitsmethode.** Als Ausgangssubstanzen für die Laboratoriumsuntersuchungen dienten das chemisch reine calcinierte Natriumsulfat von Kahlbaum und Kohle aus Rohrzucker.

Eine Einwage von 2 g Sulfat mit einer bestimmten Menge Kohle wurde in einem mit Deckel bedeckten und in einen elektrischen Heraeus-Muffelofen gestellten Porzellantiegel auf eine Temperatur von 750° bis 950° erhitzt. Die Temperatur wurde dabei mit dem Pyrometer von Le Chatelier gemessen. Alle Ofenöffnungen wurden möglichst vollständig mit Ton zugeschmiert, um die Möglichkeit einer unnötigen Oxydation auszuschließen. Nach Verlauf einer bestimmten Zeit wurde der Tiegel mit der erhaltenen Schmelze aus dem Ofen schnell herausgenommen und in einen Erlenmeyerkolben gestellt, welcher, um eine Oxydation der Lösung zu verhindern, mit einem mit Gummiventil versehenen Stopfen nach Eingießen von 200—250 ccm destillierten Wassers zugedeckt wurde. Aus der erhaltenen Lösung wurden 10—25 ccm zur Titration auspipettiert. Die Lösung wurde meistens mit ammoniakalischer Silbernitratlösung titriert<sup>3)</sup>. Diese Methode beruht auf der Unlöslichkeit von Silbersulfid in Ammoniak:



Eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Lösung wurde in einem Erlenmeyerkolben zum Sieden gebracht, dann wurde Ammoniak zugesetzt, und die ammoniakalische Silbernitratlösung aus einer Bürette tropfenweise solange zugesetzt, bis die Ausscheidung von schwarzem Silbersulfidniederschlag aufhörte. Die zu titrierende Lösung wurde dabei von Zeit zu Zeit kräftig durchgeschüttelt. Der Schluß der Titration ist leicht erkennbar<sup>4)</sup>; ein überschüssiger Tropfen erzeugt, nach dem Umrühren, eine violettbraune Färbung, was auf den Schluß der Entstehung von Schwefelsilber deutet<sup>5)</sup>.

**Einfluß der Kohle auf die Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze.** Chemisch reines Sulfat wurde sorgfältig mit Rohrzuckerkohle vermischt, und zwar in Verhältnissen von Sulfat zu Kohle: 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1. Die Erhitzung geschah bei Temperaturen von 750°, 850°, 900° und dauerte verschiedene Zeiten lang.

Die Untersuchungsergebnisse bei einem Verhältnis von Sulfat zu Kohle 1:1 sind in Tabelle 1 angegeben.

<sup>3)</sup> Die ammoniakalische Silbernitratlösung wurde auf folgende Weise dargestellt: 13,345 g reines Silber wurden in reiner Salpetersäure aufgelöst. Zur erhaltenen Lösung wurden 250 ccm Ammoniak hinzugefügt und das Ganze mit Wasser auf 1 l verdünnt. Jedes Kubikzentimeter dieser Lösung entspricht 0,005 g Na<sub>2</sub>S.

<sup>4)</sup> Bei den verdünnten Lösungen der Schmelzen, wie z. B. bei 1 g Sulfat und 0,5 g Kohle auf 250 ccm Lösung, ist diese Methode schlecht verwendbar, da bei den ersten hinzugefügten Tropfen der ammoniakalischen Silbernitratlösung eine Trübung entsteht, welche weder beim Kochen, noch beim Schütteln verschwindet.

<sup>5)</sup> Näheres über die Methode s. W. I. Minajeff, Nachrichten des Technologischen Instituts Tomsk, Bd. 44 [1923].

Tabelle 1.

Versuch	Versuchs-temperatur	Schmelzdauer	Titrierte Lösungs-menge	Zur Titration verbrauchte ammon.Silber-nitratlösung	Ausbeute an Na <sub>2</sub> S		Bemerkungen
					g	%	
Nr.	Grad	Min.	ccm	ccm			
1	750	40	25	5,0	0,163	29,7	Schmelzen fast schwarz mit gelben Flecken, porös und werden m. Wasser leicht ausgelaugt.
2	850	40	10	2,9	0,236	43,0	
3	900	40	10	3,2	0,260	47,2	
4	750	60	25	7,4	0,282	51,3	
5	850	60	25	8,32	0,313	57,0	
6	900	60	10	4,15	0,397	72,0	

Dieselben Versuche wurden in fabrikmäßigem Maßstabe durchgeführt, und zwar in einem Einherdflam-mofen mit wagerechtem Herd, mit Holzfeuerung und mit einer Beschickungs- und einer Entnahmetür, bei sorgfältigem Vermischen der Masse.

Das für die Versuche angewandte Sulfat enthielt 95,866% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, der Anthrazit 87,940% C.

Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.

Ver-such	Eine Sulfatbe-schickung	Eine Kohlenbe-schickung	Schmelz-dauer	Versuchs-temperatur	Titrierte Lösungs-menge	Aus-beute an Na <sub>2</sub> S <sup>6)</sup>
Nr.	kg	kg	Min.	Grad	ccm	%
1	110	110	90	900—950	10	49,3
2	110	110	90	900—950	10	47,9

Die sowohl im Laboratorium, wie fabrikmäßig durchgeführten Versuche zeigen, daß ein Überschuß an Kohle die Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze im Verlaufe der angegebenen Zeit nicht genügend erhöht, und außerdem die Erzeugung verteuert.

Eine Schmelzdauer bis 60 Minuten führt, wie es auch zu erwarten war, zu besseren Ergebnissen. Dasselbe wird auch bei einer Temperaturerhöhung bis 900° erreicht.

Untersuchungsergebnisse bei einem Verhältnis von Sulfat zu Kohle 2 : 1 sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3.

Versuch	Versuchs-temperatur	Schmelzdauer	Titrierte Lösungs-menge	Zur Titration verbrauchte ammon.Silber-nitratlösung	Ausbeute an Na <sub>2</sub> S		Bemerkungen
					g	%	
Nr.	Grad	Min.	ccm	ccm			
1	750	40	10	6,80	0,800	72,8	Schmelzen fleischfarbig, porös, werden mit Wasser gut ausgelaugt.
2	850	40	10	7,74	0,930	84,0	
3	900	40	10	7,50	0,895	81,4	
4	750	60	25	18,40	0,879	80,0	Schmelzen dunkelgrau, fleischfarbig durchgeschichtet.
5	850	60	25	18,34	0,868	79,1	
6	900	60	10	7,60	0,918	83,6	

Die erhaltenen Werte zeigen, daß bei einem Verhältnis von Sulfat zu Kohle 2 : 1 die beste Ausbeute bei einer Temperatur von 850° und einer Schmelzdauer von 40 Minuten erhalten wird. Die Verminderung der Schmelzdauer und die Erniedrigung der Temperatur

<sup>6)</sup> Die Bestimmung von Na<sub>2</sub>S in der Schmelze wurde nach der Methode der Titration mit Jod durchgeführt. P. P. Budnikoff, Vergleichende Studien über die Methoden der quantitativen Bestimmung des Schwefelnatriums, Z. analyt. Ch. 67, 241 [1925]

drückt die Ausbeute an Schwefelnatrium bedeutend herab; deshalb ist der Verfasser bei 40 und 60 Minuten und 750—900°, in welchen Grenzen die Ausbeute am besten ist, geblieben.

Fabrikmäßig durchgeführte Versuche bei einem Verhältnis von Sulfat zu Kohle 2 : 1 sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4.

Ver-such	Eine Sulfatbe-schickung	Eine Kohlenbe-schickung	Versuchs-temperatur	Schmelz-dauer	Ausbeute an Na <sub>2</sub> S
Nr.	kg	kg	Grad	Min.	%
1	110	55	900—950	90	73,21
2	110	55	900—950	90	69,8

Das Natriumsulfat enthielt dabei 93—96% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, der Anthrazit 86% C.

Theoretisch, laut Gleichung (1), braucht man 1 Teil Kohle auf 3 Teile Sulfat. Praktisch, wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist, ist die Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze bei einem Verhältnis 3 : 1 etwas niedriger als beim vorherigen 2 : 1.

Tabelle 5.

Versuch	Versuchs-temperatur	Schmelzdauer	Titrierte Lösungs-menge	Zur Titration verbrauchte ammon.Silber-nitratlösung	Ausbeute an Na <sub>2</sub> S		Bemerkungen
					g	%	
Nr.	Grad	Min.	ccm	ccm			
1	750	40	25	24,58	1,170	71,0	Schmelzen rötlich durchgeschichtet, m. gelben Flecken, etwas porös.
2	850	40	10	11,20	1,320	80,1	
3	900	40	10	13,80	1,330	80,7	
4	750	60	25	27,50	1,315	80,0	Schmelzen dunkel m. einem Stich ins Rötliche, etwas porös.
5	850	60	25	28,84	1,365	82,0	
6	900	60	10	11,19	1,140	70,0	

Bei weiterer Verminderung der Kohlenmenge, und zwar bei einem Verhältnis 4 : 1, wird die Ausbeute, wie aus Tabelle 6 zu ersehen ist, bedeutend geringer.

Tabelle 6.

Versuch	Versuchs-temperatur	Schmelzdauer	Titrierte Lösungs-menge	Zur Titration verbrauchte ammon.Silber-nitratlösung	Ausbeute an Na <sub>2</sub> S		Bemerkungen
					g	%	
Nr.	Grad	Min.	ccm	ccm			
1	750	40	25	18,6	0,714	32,8	Schmelzen, grau mit einem Stich ins Rötliche, werden mit Wasser schnell ausgelaugt.
2	850	40	10	12,0	1,430	65,1	
3	900	40	10	11,2	1,320	60,0	
4	750	60	25	19,85	0,734	33,4	
5	850	60	25	28,61	1,100	50,0	
6	900	60	10	12,61	1,220	56,2	

Noch niedrigere Ausbeuten erhält man bei einem Verhältnis von Sulfat zu Kohle 5 : 1. Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7.

Versuch	Versuchs-temperatur	Schmelzdauer	Titrierte Lösungs-menge	Zur Titration verbrauchte ammon.Silber-nitratlösung	Ausbeute an Na <sub>2</sub> S		Bemerkungen
					g	%	
Nr.	Grad	Min.	ccm	ccm			
1	750	40	25	9,80	0,460	16,7	Schmelzen fast weiß, sehr dicht, werden mit Wasser langsam ausgelaugt.
2	850	40	25	9,85	0,473	17,1	
3	750	60	25	12,00	0,574	20,9	
4	850	60	25	12,00	0,574	20,9	

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse werden Kurven der Ausbeuten an Schwefelnatrium in der Schmelze in Abhängigkeit von Kohlenmenge und Temperatur ausgezogen. Auf der Abszisse sind Ausbeuten an Schwefelnatrium in der Schmelze in Prozenten, auf der Ordinate die zum Sulfat zugefügten Kohlenmengen aufgetragen. Die ausgezogene Kurve entspricht einer Temperatur von 850°, die punkt-gestrichelte 900°, die gestrichelte 750°.

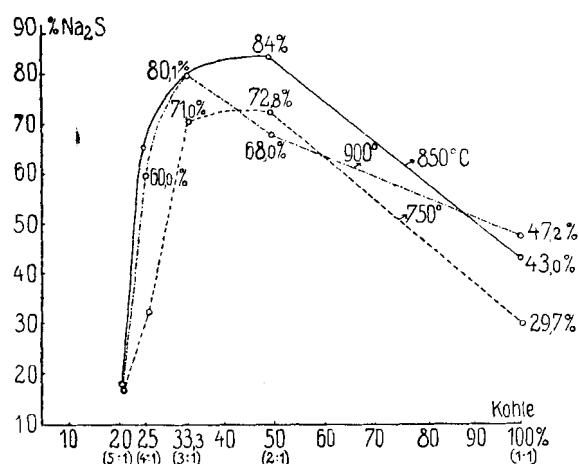


Fig. 1. Ausbeute an  $\text{Na}_2\text{S}$  in der Schmelze in Prozent.

Die erhaltenen Kurven zeigen übersichtlich, daß die beste Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze bei einem Verhältnis von Sulfat zu Kohle 2:1 und bei einer Schmelztemperatur etwa 850° erreicht wird.

Die Dauer des Prozesses ist 40 Minuten. Eine weitere Temperaturerhöhung und eine Verlängerung der Schmelzdauer führt zur Erniedrigung der Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze. Eine Verlängerung der Schmelzdauer begünstigt wahrscheinlich die Oxydation von Natriumsulfid zu Natriumsulfat, Natriumthiosulfat u. a. Bei einem Verhältnis von Sulfat zu Kohle 2:1 und einer Schmelzdauer von 2 Stunden bei 850° sinkt die Ausbeute bis 62,5%, nach 3 Stunden bis 41,7%, nach 4 Stunden bis 22,3%.

Über den Einfluß von Natriumbisulfat auf die Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze, siehe die Abhandlung des Verfassers: Einfluß von Natriumbisulfat auf die Ausbeute des Schwefelnatriums in der Schmelze. P. P. Budnikoff, Ch.-Ztg. 53, 278 [1924].

Einfluß von fremden Stoffen auf die Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze. Wie bekannt, wirkt das geschmolzene Natriumsulfid auf die feuerfesten Schamottesteine der Ofenfütterung zerstörend. Um die Haltbarkeit des Herdes zu erhöhen, werden Magnesit, Chromit, Bauxitsteine, Ziegelsteine, welche mit Koks- und Graphitstaub geformt sind, benutzt. Die Mehrzahl dieser Stoffe wirkte, nach Beobachtungen des Verfassers, bei Berührung mit geschmolzenem Sulfid, auf die Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze erniedrigend. Von diesen Beobachtungen ausgehend und im Bestreben, die Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze durch Einführung von einigen Stoffen zu erhöhen, hat der Verfasser den Einfluß von Magnesiumoxyd, Calciumoxyd, Aluminiumoxyd, Chromoxyd, Bariumoxyd u. a. untersucht.

2 g chemisch reines Sulfat von Kahlbaum wurden mit 1 g Rohrzuckerkohle und mit dem oben erwähnten feingepulverten Zusatz von 2,5–20% des Gewichtes an Sulfat vermischt. Das erhaltene Gemisch wurde in einen

geschlossenen Porzellantiegel eingeführt, welcher 40 Minuten in einem elektrischen Muffelofen auf eine Temperatur von 850° erhitzt wurde; auf diese Weise wurden die Bedingungen, bei welchen die maximale Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze erhalten wird, erfüllt.

Einfluß von Magnesiumoxyd. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 8 enthalten.

Tabelle 8.

Versuch Nr.	Verhältnis von Sulfat zu Kohle	Zusatz von $\text{MgO}$ %	Titrierte Lö- sungsmenge ccm	Zur Titration verbrauchte ammon Silber- nitratlösung ccm	Ausbeute an $\text{Na}_2\text{S}$		Bemerkungen
					g	%	
1	2:1	—	10	7,74	0,93	84	
2	2:1	2,5	10	7,0	0,838	76,3	Schmelz. dunkelgrau m. rötlichgelben Flecken, haften an den Tiegel- wandungen.
3	2:1	2,5	10	7,07	0,843	76,8	
4	2:1	5	10	6,8	0,803	73,1	
5	2:1	5	10	7,0	0,838	76,3	
6	2:1	5	10	6,9	0,820	74,6	
7	2:1	20	10	6,9	0,820	74,6	Schmelzen orangeleib.
8	2:1	20	10	7,09	0,837	76,3	

Die so erhaltenen Werte zeigen, daß Magnesiumoxyd, in einer Menge von 2,5–20% des Sulfatgewichtes eingeführt, die Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze, wenn auch unbedeutend, erniedrigt.

Einfluß von Calciumoxyd. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9.

Ver- such Nr.	Verhältnis von Sulfat zu Kohle	Zusatz von $\text{CaO}$ %	Titrierte Lö- sungs- menge ccm	Zur Titration verbrauchte ammon Silber- nitratlösung ccm	Ausbeute an $\text{Na}_2\text{S}$	
					g	%
1	2:1	—	10	7,74	0,930	84
2	2:1	2,5	10	6,45	0,796	70,0
3	2:1	5	10	0,59	0,070	6,4
4	2:1	20	10	—	—	—

Die Ergebnisse zeigen, daß die Vergrößerung des Calciumoxydgehaltes in der Schmelze die Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze herunterdrückt, und bei 20%  $\text{CaO}$  in der Schmelze das Schwefelnatrium sich gar nicht bildet.

Einfluß von Chromoxyd. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 10 enthalten.

Tabelle 10.

Versuch Nr.	Verhältnis von Sulfat zu Kohle	Zusatz von $\text{Cr}_2\text{O}_3$ %	Titrierte Lö- sungsmenge ccm	Zur Titration verbrauchte ammon Silber- nitratlösung ccm	Ausbeute an $\text{Na}_2\text{S}$		Bemerkungen
					g	%	
1	2:1	—	—	—	0,93	84	
2	2:1	2,5	10	7,5	0,895	81,5	Schmelz. grau m. einem Stich ins Braune, haften an Tiegelwandungen.
3	2:1	5	10	7,0	0,838	76,3	
4	2:1	20	10	5,6	0,671	61,1	

Die Ergebnisse zeigen, daß das Chromoxyd die Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze verhältnismäßig unbedeutend erniedrigt.

Einfluß von Aluminiumoxyd. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11.

Versuch Nr.	Verhältnis von Sulfat zu Kohle	Zusatz von $\text{Al}_2\text{O}_3$ %	Zur Titration verbrauchte Jodlösung <sup>7)</sup> ccm	Ausbeute an $\text{Na}_2\text{S}$	
				g	%
1	2 : 1	—	—	—	84
2	2 : 1	2,5	8,60	0,1831	66,59
3	2 : 1	5	8,10	0,1725	62,72
4	2 : 1	10	6,92	0,1773	53,58
5	2 : 1	20	6,00	0,1277	46,46

Die Ergebnisse zeigen, daß bei steigendem Gehalt an Aluminiumoxyd in der Schmelze die Ausbeute an Schwefelnatrium sich allmählich erniedrigt, was durch die Entstehung von Natriumaluminat zu erklären ist.

Einfluß von Bariumsulfid. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 12.

Versuch Nr.	Verhältnis von Sulfat zu Kohle	Zusatz von $\text{BaS}$ %	Titrierte Lösungs- menge ccm	Zur Titration verbrauchte ammon. Silber- nitratlösung ccm	Ausbeute an $\text{Na}_2\text{S}$		Bemerkungen
					g	%	
1	2:1	—	—	—	—	84	
2	2:1	2,5	10	3,6	0,344	31,3	Schmelzen grau- schwarz, haften stark an den Tiegelwänden, sind schlecht auslaugbar.
3	2:1	5	10	5,0	0,450	40,9	
4	2:1	20	10	7,6	0,907	82,4	

Bei Einführung von Bariumsulfid erniedrigt sich zuerst die Ausbeute an Schwefelnatrium, dann, mit der Erhöhung des Ba-Gehaltes, steigt sie, was durch die Hydrolyse von Bariumsulfid und die Entstehung von Bariumhydroxyd und -sulfhydrat, welches allmählich in die Lösung geht, erklärbar ist.

Einfluß von Nickel. Metallisches Nickel wurde in feiner Pulverform eingeführt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 13 angegeben.

Tabelle 13.

Ver- such Nr.	Verhältnis von Sulfat zu Kohle	Zusatz von Ni %	Titrierte Lösungs- menge ccm	Zur Titration verbrauchte ammon. Silber- nitratlösung ccm	Ausbeute an $\text{Na}_2\text{S}$	
					g	%
1	2:1	—	—	—	—	84
2	2:1	2,5	10	2,0	0,237	21,6
3	2:1	5	10	5,0	0,460	41,9
4	2:1	20 als Hydroxyd	10	7,1	0,680	62,0

Einfluß von Nickelchlorür. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 14 enthalten.

Tabelle 14.

Ver- such Nr.	Verhältnis von Sulfat zu Kohle	Zusatz von $\text{NiCl}_2$ %	Titrierte Lösungs- menge ccm	Zur Titration verbrauchte ammon. Silber- nitratlösung ccm	Ausbeute an $\text{Na}_2\text{S}$	
					g	%
1	2:1	—	—	—	—	84
2	2:1	2,5	10	9,50	0,909	82,8
3	2:1	5	10	9,76	0,918	83,6
4	2:1	20	10	10,00	0,960	87,4

<sup>7)</sup> Die Titration mit ammoniakalischer Silbernitratlösung ergab gleiche Werte.

Wie aus den erhaltenen Werten zu ersehen ist, steigt die Ausbeute an Schwefelnatrium in Gegenwart von Nickelchlorür. Um diese aber zu erhöhen, müssen ziemlich bedeutende Mengen dieses Salzes hinzugefügt werden.

Der Einfluß von verschiedenen Salzen auf die Ausbeute an Schwefelnatrium in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit ist Gegenstand gegenwärtiger Untersuchungen.

Bei der Einführung von gewissen Mengen Kaliumsulfat in das Gemisch von Natriumsulfat und Kohle steigt, obwohl auch unbedeutend, die Ausbeute an Schwefelnatrium.

Auf Grund der Ergebnisse werden Kurven ausgezogen, welche die Ausbeuten an Schwefelnatrium in Abhängigkeit von der Menge der zu dem Gemisch von Sulfat und Kohle (2 : 1) zugesetzten verschiedenen Stoffe angeben. Auf der Abszisse sind die Ausbeuten an  $\text{Na}_2\text{S}$  in Prozent, auf der Ordinate Mengen der zugesetzten Stoffe in Prozenten aufgetragen.

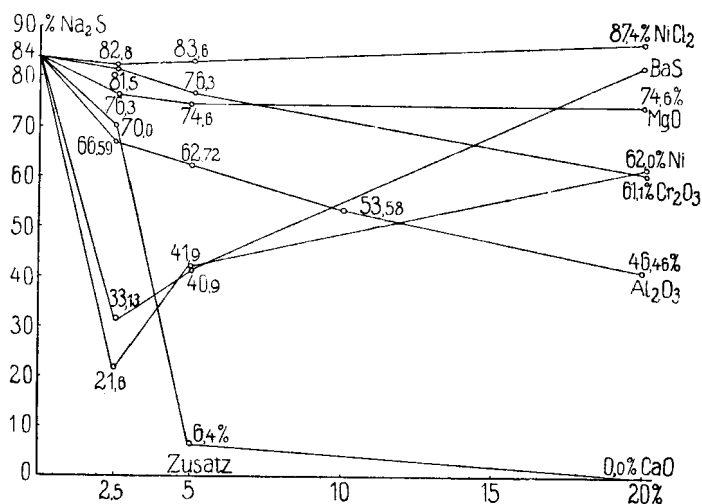


Fig. 2. Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze.

Die erhaltenen Kurven zeigen übersichtlich, daß Magnesiumoxyd und Chromoxyd am wenigsten auf die Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze einwirken. Hieraus kann gefolgert werden, daß die Herdsohle eines einfachen Flammofens oder die Fütterung des Drehofens der Firma Zahn & Co. (Berlin), aus Magnesit- oder Chrommagnesitsteinen gemacht werden soll. Bei guter Herstellung der feuerfesten Chromitsteine, d. h. bei günstiger Lösung der Frage der Darstellung eines Umkristallisators, welcher aus den Chromeisenernteilchen das Skelett von Chromeisenstein ausscheiden würde, würden diese Steine bei der Herstellung von Schwefelnatrium in einfachen Flammöfen mit 1—3 wagerechten Herden, sowie in Öfen mit geneigtem Herd und Drehöfen genügend haltbar sein.

Wirkung der Kohle in Stickstoffatmosphäre. Eine in einem Platinschiffchen sich befindende Einwage von einem Gemisch von chemisch reinem Sulfat und Rohrzuckerkohle (2 : 1) wurde in ein Porzellanrohr eingeführt, welches dann in den elektrischen Ofen von Heraeus gestellt wurde. Während der Erwärmung auf 850—900° im Verlaufe von 40—60 Minuten wurde aus einer Bombe reiner trockener Stickstoff durch das Rohr durchgeleitet. Die erhaltenen Schmelzen enthielten kein Schwefelnatrium.

Wirkung von Kohlenoxyd in Abwesenheit und in Gegenwart von Kohle. Die Arbeitsmethode war dieselbe, wie im vorigen Falle. Eine ganze Reihe von Versuchen hat gezeigt, daß das Natriumsulfat

durch das Kohlenoxyd bei Abwesenheit von Kohle bei 850–900° zum Natriumsulfid nicht reduziert wird. Ein Zusatz von Kohle zu dem Natriumsulfat (2:1) gab bei 850° eine Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze von nur 42,0%. Beim Zusatz von Nickel zum Natriumsulfat in Abwesenheit von Kohle wird Natriumsulfid nicht erhalten. Beim Zufügen von Kohle aber, in Gegenwart von Nickel, erreicht die Ausbeute 44,5%. Das Sulfat im Gemisch mit Nickelchlorid, ohne Kohle, ergibt eine Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze von 18,4%.

Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 15 angegeben.

Tabelle 15.

Versuch	Einwage von Sulfat	Einwage von Kohle	Ni-Menge	NiCl <sub>2</sub> -Menge	Das wirkende Gas	Schmelzdauer	Temperatur	Titrierte Lösungsmenge	Zur Titration verbrauchte ammon. AgNO <sub>3</sub> -Lösung	Ausbeute an Na <sub>2</sub> S	
Nr.	g	g	0/0	0/0		Min.	Grad	ccm	ccm	g	0/0
1*)	0,5	—	—	—	CO	40	850—900	10	—	—	—
2**)	0,5	—	2,5	—	CO	40	850—900	10	—	—	—
3	0,5	—	—	2,5	CO	40	850	10	1,05	0,05	18,4
4	0,5	0,25	—	—	CO	40	850	10	1,20	0,115	42,0
5	0,5	0,25	20	—	CO	40	850	10	1,28	0,1224	44,5
6	0,5	0,25	20	—	CO	40	850	10	1,28	0,1224	44,5
7	0,5	0,25	—	2,5	CO	40	850	10	1,22	0,1162	42,2

\*) 5 Versuche.

\*\*) 3 Versuche.

Es ist erwähnenswert, daß ein Gasgemisch von CO + H<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 850° im Verlaufe von 40 Minuten das Natriumsulfat zum Natriumsulfid in Abwesenheit von Kohle oder anderer Zusätze bei gewöhnlichem Druck auch nicht zu reduzieren vermag. Ein Zusatz von Nickel bzw. Nickelchlorür begünstigt die Reduktion.

Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 16 enthalten.

Tabelle 16.

Versuch	Einwage v. Sulfat	Ni-Menge	NiCl <sub>2</sub> -Menge	Temperatur	Titrierte Lösungsmenge	Zur Titration verbrauchte ammon. Silbernitratlösung	Ausbeute an Na <sub>2</sub> S		Bemerkungen
Nr.	g	0/0	0/0	Grad	ccm	ccm	g	0/0	
1	0,5	—	—	850	10	—	—	—	—
2	0,5	—	10	850	10	1,27	0,0596	21,7	Schmelzen
3	0,5	—	10	1000	10	1,35	0,069	25,2	schwarz mit
4	0,5	10	—	850	10	0,9	0,046	16,8	weißlichen
5	0,5	10	—	1000	10	0,9	0,046	16,8	Flecken, porös.

Die Versuche der Darstellung von Schwefelnatrium durch Reduktion von Natriumsulfat mit Kohlenoxyd und einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff werden vom Verfasser als vorläufige betrachtet. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet sind im Gang und werden besonders veröffentlicht werden.

#### Zusammenfassung:

1. Die maximale Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze wird unter den erwähnten Bedingungen bei einem Verhältnis von Sulfat zu Kohle 2:1 bei Annahme eines reinen Sulfats, einer Temperatur von etwa 850° und einer Schmelzdauer von etwa 40 Minuten erreicht. Die unter diesen Bedingungen erhaltene Schmelze zeichnet sich durch ihre Porosität und fleischrote Färbung aus und ist gut auslaugbar.

2. Ein größerer Überschuß an Kohle ist nicht nur überflüssig, sondern erfordert eine höhere Temperatur und mehr Zeit und erhöht den Brennstoffverbrauch für den Reduktionsprozeß.

3. Eine längere Schmelzdauer ist schädlich, da sie die Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze herunderdrückt.

4. Die schädlichsten Zusätze, die die Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze herabsetzen, sind Calciumoxyd und Eisenoxyd.

5. Die Kohle in Stickstoffatmosphäre besitzt nicht das Vermögen, das Natriumsulfat zu Schwefelnatrium bei einer Temperatur von 750—900° zu reduzieren.

6. Kohlenoxyd sowie das Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff reduzieren das Natriumsulfat in Abwesenheit von Kohle zu Schwefelnatrium nicht.

7. Die Darstellung von Schwefelnatrium durch Reduktion mit Kohle bei hoher Temperatur kann nicht als rationell betrachtet werden. Weitere Versuche sollen in der Richtung des Suchens von Katalysatoren eingeschlagen werden, welche diese Reduktion bei niedriger Temperatur der Reduktionsgase durchzuführen gestatten.

Es sei an dieser Stelle Dipl.-Ing. N. Lapschin für seinen wertvollen Beistand Dank ausgesprochen.

[A. 163.]

## Die Gewinnung von streubarem Dünger aus aktiviertem Schlamm in Milwaukee

von Prof. Dr. H. HAUPT, Bautzen.

Vorgetragen in der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Kiel 1926, Fachgruppe für Wasserchemie.

(Eingeg. 10. Juni 1926.)

Es muß — heute mehr als je zuvor — das Ziel jeder Wirtschaft sein, die Abfallstoffe und Nebenprodukte nicht nur zu beseitigen, sondern möglichst nutzbringend wieder zu verwerten. Dieser Satz gilt in hohem Maße auch für die in den Haus- und Industrieabwässern enthaltenen Dungstoffe oder sonst verwertbaren Stoffe.

Die natürliche biologische Reinigung der Abwässer auf Rieselfeldern oder vermöge des ausgezeichneten Hoferschen Fischteichklärverfahrens stellen bislang die günstigsten Lösungen der Abwasserbeseitigung nach dieser Richtung hin dar, aber beide Verfahren beanspruchen weite Landstrecken und besondere Geländeverhältnisse für ihre rationelle Durchführung und das ist ein Mangel, der in dicht bevölkerten Gegenden schwer ins Gewicht fällt.

Das neue, in Amerika in vierzehnjähriger Arbeit aufgebaute Verfahren der Abwasserreinigung mit „aktiviertem“, „belebtem“ Schlamm reinigt nun nicht nur das Abwasser bis zur Fäulnisunfähigkeit, sondern in Milwaukee scheinen J. Ch. Hatton und seine Mitarbeiter Copeland und Wilson auch die Schlammfrage — bekanntlich den Kernpunkt jeder städtischen Abwasserreinigung — einer befriedigenden Lösung zugeführt zu haben, indem sie den Schlamm restlos in streubaren Dünger überführen.

Fraglich erscheint es zur Zeit nur noch, ob die nach den ausgedehnten Vorversuchen zweifellos erfolgreiche Gewinnung von streubarem Düngepulver aus dem Abwasserschlamm auch auf die Dauer wirtschaftlich arbeitet. Da die gewaltige Kläranlage der Stadt Milwaukee bis jetzt die einzige nach dem Belebtschlammverfahren in so großem Maßstabe arbeitende Anlage mit gleichzeitiger Schlamm Trocknung ist — und da diese Anlage erst im September 1925 in Betrieb kam, läßt sich meines Erachtens die Rentabilität des Verfahrens noch nicht mit