

Stickstofftantal.

Die durch Erhitzen von Tantalchlorid in Ammoniak entstehende schwarze Masse, welche früher wohl für metallisches Tantal gehalten wurde, enthält Stickstoff, allein es fehlt noch an weiteren Versuchen über ihre Zusammensetzung.

84. A. Oppenheim: Mittheilung über die Wiedergewinnung von Schwefel und Manganperoxyd aus Rückständen der Sodafabrik zu Dieuze.

Der Leblanc'sche Proceß der Sodafabrication, die Grundlage aller chemischen Industrie und die damit zusammenhängende Bereitung von Chlorkalk leiden bekanntlich an einem Uebelstande. Sie bringen bedeutende Rückstände hervor, welche Terrain einnehmen, insofern sie fest sind, oder die dem benachbarten Ackerlande und Wasser Gefahr drohen, insofern sie aus stark sauren und chlorhaltigen Flüssigkeiten bestehen. Dazu kommt, daß die großen Mengen von Schwefel und Braunstein, welche in die Fabrication eintreten, sämmtlich in den Rückständen untergehn; und zwar in solchen Mengen, daß in einer einzigen Fabrik (Dieuze), welche seit kaum 30 Jahren, anfangs nur in beschränktem Umfang, arbeitet, der als Calciumoxysulphuret in den festen Rückständen nutzlos aufgespeicherte Schwefel auf Eine Million Thaler geschätzt wird. Endlich geben diese zuerst unlöslichen Rückstände durch allmähliche Veränderung schwefelhaltige Laugen ab, welche die benachbarten Ländereien beschädigen können.

Es sind diese Uebelstände, welche seit einiger Zeit zu Versuchen geführt haben, entweder um den Leblanc'schen Proceß durch andere zu ersetzen (Brisse, Gossage, Tessié du Mothay) oder um die beschwerlichen Rückstände aufzuarbeiten und zu verwerthen. Während in ersterer Hinsicht praktische Resultate noch nicht erzielt sind, haben die Versuche zweiter Art den vollständigsten Erfolg gehabt.

Es kam hier vor Allem darauf an, den Schwefelgehalt der Rückstände so zu vertheilen, daß für ein Molecül Salzsäure, welches zu seiner Ausscheidung verwendet wird, mehr als ein Atom Schwefel in Freiheit gesetzt wird. Obwohl nämlich der Sicilische Schwefel seinen Preis behauptet, so ist der im Schwefelkiese gebundene Schwefel, welcher seit einiger Zeit in der Schwefelsäurefabrication zur Anwendung kommt (Perret's Process), außerordentlich wohlfeil und nur zu dem Kostenpreise des letzteren (welcher sich in Dieuze auf $1\frac{1}{3}$ Thlr. per Centner stellt) würde die Schwefelregeneration sich lohnen.

Nehmen wir mit Dumas und E. Kopp an, daß der unlösliche Rückstand im Anfang wesentlich aus $(\text{Ca S})_2 \text{Ca O}$ besteht, so handelt es sich also nicht nur darum, das Schwefelcalcium löslich zu machen, sondern es auch in Polysulphuret zu verwandeln. Beides geschieht durch eine zweckmäßig geleitete Oxydation, welche einen Theil des Schwefelcalciums in Kalk verwandelt, während der freiwerdende Schwefel das übrig bleibende Schwefelcalcium in höhere Schwefelstufen überführt, welche mit dem Kalk keine Verbindung eingehn. Dabei geht ein Theil des Schwefels allerdings in Schwefelsäure, ein anderer aber in unterschweflige Säure über und dieser letztere Umstand hat den großen Vortheil, daß bei der späteren Zersetzung der löslichen Theile des Rückstandes mittelst Salzsäure Schwefelwasserstoff nicht frei wird, sondern durch Entwicklung der schwefligen Säure aus dem Hypo-sulphit in Schwefel und Wasser übergeht. —

Seit 1852 haben Losh und Noble, seit 1858 Guckelberger und Schaffner diesen Theil der Aufgabe zu lösen gesucht, und Schaffner hat ihn zuerst praktisch verwerthet und im Jahre 1866 8000 Centner Schwefel reproducirt¹⁾. Mittlerweile, um 1860, beschäftigten sich Townsend und Walker¹⁾ damit, statt der verhältnißmäßig werthvollen Salzsäure vielmehr die Rückstände der Chlorkalkfabrication, die saure Chlormanganlösung (Manganbrühe) zu verwerthen. E. Kopp und P. W. Hofmann haben diese Aufgabe weiter verfolgt und sie mit mehrfachen Verbesserungen in der Fabrik zu Dieuze (Département de la Meurthe) in Frankreich vor einigen Jahren zur Lösung und grofsartigen Anwendung gebracht. —

Ich hatte den Vortheil, dies merkwürdige Verfahren durch eigene Anschauung kennen zu lernen und von dem Director der Fabrik, Herrn Dr. P. W. Hofmann für unsere Gesellschaft eine Mittheilung über die jetzt angewandte Methode zugesichert zu erhalten. Vielfach beschäftigt hat er es vorgezogen, mich durch Uebermittlung von Proben, eigenen Notizen und Berichten von Herrn Prof. Rosenstiehl an die société d'encouragement de Mulhouse vom 17. Oct. 1867 und von Herrn Bell an die British Association in den Stand zu setzen, ihn hierin, so weit es mir möglich ist, zu vertreten. —

Die folgenden Analysen der festen Rückstände nach E. Kopp (1) und der flüssigen Rückstände nach P. W. Hofmann (2) mögen der Besprechung ihres Verfahrens vorausgeschickt werden.

¹⁾ Siehe Scheurer-Kestner Sur la reproduction du soufre. Bull. Soc. ind. de Mulhouse Fevr. 1868.

(1)		(2)	
Na ₂ S	2,9	Mn Cl ₂	22,0
Fe S	2,7	Fe ₂ Cl ₆	5,5
Ca S	22,2	Ba Cl ₂	1,1
Ca O	8,6	Cl	0,1
Ca CO ₃	13,6	H Cl	6,8
Ca Si O ₃	5,7	H ₂ O	64,5
Mg Al O ₄	1,5		100,0
Kohle	1,8		
Cl und Aq	38,7		
	97,7		

Es ergibt sich danach in den festen Rückständen ein Gehalt von 12 pCt. Schwefel.

Die Verarbeitung der Rückstände zu Dieuze besteht aus sieben aufeinander folgenden Processen, die wir einzeln betrachten müssen:

- 1) aus der Oxydation der festen Rückstände,
- 2) ihrer Auslaugung,
- 3) der Fällung von Schwefel aus den Laugen mittelst der freien Salzsäure in der Manganbrühe,
- 4) der Fällung des Eisens aus der letzteren als Schwefeleisen,
- 5) der Fällung ihres Mangangehalts als Schwefelmangan,
- 6) der Verbrennung des Schwefelmangans, und
- 7) der Verarbeitung der übrigbleibenden Asche.

1. u. 2. Die Oxydation und Auslaugung. Herr Hofmann hat gefunden, daß die Oxydation wesentlich beschleunigt wird, wenn man den festen Rückständen Manganoxyd oder Eisenoxyd hinzufügt. Diese Substanzen gehen dabei in Sulphide über, welche ihrerseits wieder Sauerstoff nehmen und zu Oxyden werden, also den Sauerstoff der Luft an den Rückstand übertragen. —

Die alten aufgespeicherten Rückstände werden deshalb mit etwas Manganbrühe begossen und einige Tage lang der Luft ausgesetzt.

Die neuen täglich gewonnenen Rückstände dagegen werden anders behandelt, nämlich mit dem Schwefeleisen vermengt, welches bei dem Process 4. gewonnen wird. Ich muß deshalb die Beschreibung des letzteren hier einschalten.

Man leitet die neutralisirte (nach 3. siehe unten) tägliche Ausbeute an Manganbrühe in ausgemauerte Bassins und mischt sie mit 4 — 5 Cubicmeter von der täglichen Ausbeute an festen Rückständen (dem fünften Theil). Man rührt um, bis fast alles Eisen niedergeschlagen ist, d. h. bis die abfiltrirte Probe mit Schwefellauge nicht mehr einen schwarzen, sondern einen grauen Niederschlag giebt. Nach einigen Stunden wird die überstehende nun fast reine Lösung von Mangan-

chlorid abgeleitet und die eisensulphidhaltige breiförmige Masse in den Bassins mit dem Rest (20 Cubicmeter) der täglich producirten Rückstände gemengt.

Die ganze Masse wird am vierten Tage ausgeschaufelt und in regelmässigen Haufen eine Woche lang der Luft ausgesetzt. Dies Umlagern verhindert, daß die Temperatur über 90° steigt. Andernfalls würde zu viel schwefelsaurer Kalk entstehen, ja die ganze Masse ins Glühen gerathen können.

Man füllt sie darauf in andere Bassins mit doppeltem Boden ein. Drei derselben liegen in einer Reihe und jedes faßt den festen Rückstand eines Tages und 30 Cubicmeter Wasser. Das letztere sickert durch die Masse hindurch und sammelt sich zwischen den beiden Böden an. Durch eine Röhre kann es in das zweite und von da in das dritte Bassin eingelassen werden. Aus diesem tritt es nach drei Tagen gesättigt und etwa 50° warm aus. Beim Erkalten setzen sich aus der tiefgelben Elüsrigkeit Crystalle ab, auf die Herr Hofmann in einer andern Mittheilung zurückkommen will.

Die festen Rückstände werden nun herausgenommen, noch einmal 2 Tage lang der Luft ausgesetzt und aufs Neue ausgelaut.

Während die erste Oxydation und Auslaugung hauptsächlich Calciumpolysulphurete in Lösung bringt („eaux jaunes“), wird jetzt vorwaltend unterschwefligsaurer Kalk gelöst. Die zweite Lauge („eaux jaunes oxydées“) wird von der ersten („eaux jaunes“) getrennt in Cysternen angesammelt. Der feste Rückstand ist nunmehr nach 14 tägiger Behandlung auf $\frac{2}{3}$ seines ursprünglichen Volums zusammengeschrumpft. Wenn man ihn zum dritten Male der Luft aussetzt, so erwärmt er sich noch schwach, weil das noch darin enthaltene Schwefeleisen in Sulphat übergeht. Aber eine neue Auslaugung würde kein nutzbares Product liefern. Er kann ohne Schaden für das Erdreich fortgeschafft werden. Seine Zusammensetzung ist nach Herrn Hofmann:

Ca SO ₄	66,2
Ca CO ₃	1,3
Ca O	21
(Fe Al) O ₃	7
Mangansalze (Mn SO ₄ ?)	1,5
Unlöslich	3
	<hr/> 100,0.

3. Die Fällung von Schwefel aus den gewonnenen Laugen geschieht mittelst der rohen durch Stehen geklärten Manganbrühe, welche auf diese Weise von ihrer freien Salzsäure und ihrem Chlor befreit wird.

Man kann den Zufluss der beiden schwefelhaltigen Laugen („eaux jaunes“ und „eaux jaunes oxydées“) so reguliren, daß bei ihrer Zersetzung kein Schwefelwasserstoff entweicht. Um aber auch bei fehlerhafter Operation von diesem Gase nicht belästigt zu werden, leitet man die Fällung in der folgenden Weise. Die beiden Laugen einerseits und die Manganbrühe andererseits werden durch Röhren zusammengeführt, aber nicht in einem offenen Bassin, sondern in einer Art von bleiernem Thurm von 1 Meter Höhe und 0,90 Meter Durchmesser, welcher in der Mitte eines Bassins steht. Etwas über dem Punkt, wo die Röhren zusammentreffen, fließen durch zwei Seitenöffnungen die gemischten Flüssigkeiten aus dem Thurm in das Bassin. Man beobachtet ihre Farbe. Ist dieselbe gelb, so ist saure Lösung, ist sie schwarz, so ist Lauge im Ueberschuß vorhanden und man regelt durch Hähne den Zufluss so, daß ein ganz geringer Ueberschuß von Lauge zugeführt und Schwefel gefällt wird, der nur wenig Schwefel-eisen beigemengt enthält.

Aus dem Dach des Thurms entweichen die etwa gebildeten Gase durch eine Röhre, die in der Mitte eines Heerdes austritt und auf welchem einige Stücke Holz brennen. Sie werden hier bei geringem Luftzutritt unvollständig verbrannt, so daß sich Schwefel an den Wänden des Ofens absetzt und die übrigen Gase durch vorgelegte mit Wasser gefüllte Kästen streichend — welche SO_2 zurückhalten — aus einer Abzugsröhre entweichen. Diese Vorrichtung hat nur einen hygienischen, keinen öconomischen Vortheil. —

Der gefällte Schwefel wird mittelst Schaufeln aus den Bassins herausgeholt und getrocknet. Er beträgt 36 pCt. der in den Rückständen enthaltenen Menge. Die hellgraue Masse enthält 90 pCt. reinen Schwefel.

Die neutralisirte Manganbrühe wird durch Pumpen entfernt, um jetzt von Eisen befreit zu werden.

4. Fällung von Schwefeleisen. Dieser Proceß ist beiläufig unter 1. und 2. beschrieben worden. Man leitet die somit gewonnene fast eisenfreie Lösung in mit Asphalt ausgekleidete Behälter und setzt der ganzen Menge 1 Cubikmeter gelber Lauge zu, um auch die letzten Reste des Eisens zu entfernen, damit in den folgenden Processen eisenfreies für die Glasmanufactur geeignetes Manganoxyd gewonnen werde.

5. Fällung von Schwefelmagan. Die somit nur noch Chlorcalcium und Chlormangan enthaltende Lösung fließt in andere Behälter ab. Man läßt gelbe Lauge zutreten (nicht oxydirte Lauge, weil unterschwefligsaures Mangan löslich, also nicht fällbar ist), bis kein Niederschlag mehr statt hat. Nach 24stündigem Stehen läßt man die jetzt völlig ausgenutzte Flüssigkeit fortlaufen, zuerst in eine

Cysterne, wo sie von Regierungswegen auf ihre Neutralität geprüft wird, und dann in den Fluß.

Das gefällte rosenrothe Mangansulphid enthält freien Schwefel. Es wird auf mit leinenen Filtern versehenen Bütten gewaschen und auf erwärmten Platten bei niederer Temperatur getrocknet. Die Gefahr der Entzündung wird umgangen, indem man die Stücke des Gemenges mit der Schaufel zerdrückt.

Dies Sulphid enthält 58,6 pCt. Schwefel, wovon $\frac{2}{3}$ in Schwefelkohlenstoff löslich, also in freiem Zustande darin enthalten ist. Der Niederschlag besteht danach aus 40 pCt. Schwefel, 55 pCt. Mn S und 5 pCt. Mn O. Es kommen somit ungefähr 3 Atome Schwefel auf 1 Atom Mangan; Beweis, daß das Schwefelcalcium der gelben Lauge hauptsächlich aus Ca S_3 besteht. Dies schwefelhaltige Sulphid enthält 8 bis 10 pCt. von dem Schwefelgehalt der verarbeiteten Rückstände.

Es bräunt sich an der Luft, indem es, wie Herr Hofmann gefunden hat, in freien Schwefel und Manganoxyd (nicht Mangansulphat) übergeht. Hierin liegt die Gefahr der Selbstentzündung begründet, welche man in der angegebenen Weise verhütet.

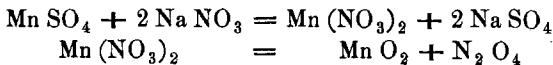
Man nimmt darauf

6. die Verbrennung des schwefelhaltigen Schwefelmangans in denselben Oefen vor, die zur Verbrennung von Schwefel dienen, und leitet die schweflige Säure in die Bleikammern. Die zurückbleibende Asche besteht in Procenten aus:

Mn SO ₄	44,5
Mn O ₂	18,9
Mn O	36,6.

7. Es bleibt jetzt nur noch übrig, den letzten Proceß zu beschreiben, welcher in einem scharfsinnigen Verfahren besteht, um den Gehalt des Rückstandes an Manganperoxyd zu vermehren und zugleich seine Schwefelsäure in der Form von reinem Glaubersalz nutzbar zu machen.

Man mischt ihn zu diesem Zweck mit der dem Sulphat entsprechenden Menge Salpeter und erhitzt ihn in den gewöhnlichen Schwefelöfen. Dabei bildet sich Glaubersalz und salpetersaures Mangan, welches sofort in Manganperoxyd und Stickstoffsperoxyd zerfällt:



Die rothen Dämpfe treten in die Bleikammern ein. Das Glaubersalz wird ausgelaugt. Der Rückstand besteht aus reinen Manganoxiden, die 55 pCt. Peroxyd enthalten, also als Sauerstoffquelle dem Braunstein gleichwerthig sind, während ihre Freiheit von Eisen ihren Werth bedeutend darüber hinaus erböht.

Von den behandelten Rückständen ist also nun der eine um $\frac{1}{3}$ an Volum verringert, seines schädlichen Einflusses und seines Schwefelgehaltes bis zu 46 pCt. des letzteren beraubt worden. Der andere hat seinen ganzen Mangan Gehalt als Braunstein zurück geliefert und ist in neutrale Chlorcalciumlösung verwandelt abgeflossen.

Dafs dieses sinnreiche System trotz seiner Complication nicht nur die wissenschaftliche Lösung eines Problems, sondern ein practisches Fabricationsverfahren darbietet, geht schon daraus hervor, dafs dasselbe in Dieuze fortwährend in grossem Maafsstabe zur Anwendung kommt. Der im Jahre 1867 daselbst wieder gewonnene Schwefel stellt einen Werth von 16000 Thalern dar. Weitere Beweise giebt durch eine genauere Besprechung der industriellen Verhältnisse der oben angeführte Bericht von Herrn Rosenstiehl. Herr P. W. Hofmann hat eine ausführliche Darstellung des Verfahrens in Aussicht gestellt.

85. A. W. Hofmann: Ueber Anilingrün
wird demnächst erscheinen.

Mittheilungen.

86. A. Eller: Ueber Carbonaphtolsäure.

Das Naphtol läfst sich in ganz entsprechender Weise wie das Phenol (vergl. Ann. d. Chem. u. Pharm. 113, p. 125 u. 115, p. 177) überführen in die der Salicylsäure entsprechende Oxyssäure des Naphtalins.

Die Reaction geht mit grosser Leichtigkeit vor sich und giebt eine gute Ausbeute. Das Gemenge von Naphtol mit 1 Mol. Na₂ erhitzt sich beim Ueberleiten von trockener Kohlensäure. Wenn die Substanzen möglichst innig gemischt sind, so sublimirt nur wenig unverändertes Naphtol und findet auf dem Wasserbade unter Aufschäumen der Masse, wobei das Natrium schmilzt, die nahezu vollständige Ueberführung in das Natriumsalz der neuen Säure statt.