

## 9. Beispiel:

	A	C	Differenz
1. Ablesung, sofort nach Einbringen der Kalilauge in das Arbeitsrohr: $s = 404$	$\sigma = 444$	$h = -40$	
2. Ablesung nach der Absorption: $s' = 300$	$\sigma' = 448$	$h' = -148$	
3. Ablesung nach Verbrennung des $\text{CH}_4$ und Absorption: . . .	$s'' = 120$	$\sigma'' = 445$	$h'' = -325$

Wurde die Temperatur gleichmäßig auf 20° gehalten worden, so findet man aus der Tabelle (Abschn. II, Abs. 5) den Wert  $C_m(1 + \alpha t) = 9808$ , und indem man obige Werte in die Endformeln (siehe vorstehenden Absatz 8) einsetzt, erhält man:

$$n = \frac{100[-40 - (-148)]}{9808 + (-40)} = \frac{100(148 - 40)}{9768} = \frac{10800}{9768} = 1,106 \% \text{ CO}_2.$$

$$m = \frac{100 \cdot \frac{1}{3} \cdot [-148 - (-325)]}{9808 + (-148)} = \frac{100 \cdot \frac{1}{3} \cdot 177}{9660} = \frac{5900}{9660} = 0,611 \% \text{ CH}_4.$$

Obwohl also bei unserer Art der Ablesung die Werte von  $s$  und  $\sigma$  stets positive sind, so können doch ihre Differenzen  $h$  wie in obigem Beispiel negative Vorzeichen haben, worauf bei der Berechnung zu achten ist.

## IV. Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Methode.

1. Da der Gesamtdruck, unter dem das Gas in A und C steht, im allgemeinen gleich dem Atmosphärendruck ist, also gleich rund 10 m Wassersäule, und man den Druck im Niveaurohre N auf 1 mm genau ablesen kann, so ist die Druckablesung auf  $\frac{1}{10000} = 0,01\%$  genau. Für Methan bedeutet 1 mm Druckdifferenz sogar nur 0,0033 %.

2. Die Methode besitzt nur wenige und sehr geringfügige Fehlerquellen. Die Konstanz des Volumens in A ist die einzige Bedingung für die absolute Genauigkeit des Resultats. Diese Konstanz wird beeinflußt

- durch die Bildung von Wasser bei der Verbrennung des Grubengases,
- durch die Volumenveränderung der Kalilauge infolge der Aufnahme der Kohlensäure,
- durch die lösende Wirkung der Kalilauge und des Sperrwassers auf die nicht chemisch absorbierten Gasbestandteile,
- durch eine etwaige Absorption von Kohlensäure in A vor der ersten Druckablesung,
- durch eine etwaige Veränderung der Dampftension infolge der Anwesenheit der Kalilauge.

Die Fehlerquellen sub a) bis c) sind so geringfügig, daß sie selbst bei einem Gehalte von 3% Grubengas erst in Tausendstel Prozenten zum Ausdruck gelangen. Eine Absorption vor der ersten Druckablesung findet bei vorsichtiger Unterschichtung des Wasserrestes nach Jellers Versuchen nicht statt, selbst wenn mehrere Minuten bis zur ersten Ablesung verstreichen sollten. Auch eine

Aufnahme anderer Gasbestandteile (oder von Kohlensäure selbst) durch das Sperrwasser ist bei der relativ geringen Wasseroberfläche nicht zu befürchten. Ebenso hat man die unter e) genannte Fehlerquelle nicht zu fürchten, da bei einer so verdünnten Lauge (von 15—20% KOH) nach Bunsen eine Veränderung der Dampftension noch nicht eintritt.

3. Es ist darauf zu achten, daß während der Absorption nicht Teile des Sperrwassers in das Arbeitsrohr A gelangen; man muß daher hierbei das Sperrwasser stets bis über die Krümmung des Röhrchens E, also bis fast auf den Hahn H, zurückziehen. Auch darf man nach der Absorption den Hahn H, behufs Einstellung des Niveaus auf m nur vorsichtig öffnen, um bei etwa entstandenem starken Vakuum ein plötzliches Über-saugen des Sperrwassers nach A zu verhüten. Aus demselben Grunde wird man hierbei das Rohr N zunächst möglichst tief in der Klammer stellen.

4. Selbstverständlich werden etwaige andere brennbare Gase, wie Kohlenoxyd oder schwere Kohlenwasserstoffe, bei dieser Methode nicht besonders berücksichtigt.

5. Bei größerem Gehalt des zu untersuchenden Gases an  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  muß man dasselbe durch Zumischen gemessener Mengen Luft entsprechend verdünnen.

## Das Verhalten schwefligsaurer Salze gegen Holz und Gerbstoffe.

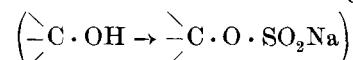
Von H. BUCHERER.

(Eingeg. d. 4.6. 1904.)

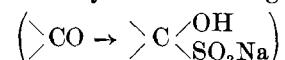
Die Fabrikation der Sulfitzellulose hat, trotz der scheinbaren Einfachheit des ihr zugrunde liegenden chemischen Verfahrens, längere Zeit mit erheblichen Schwierigkeiten zu kämpfen gehabt, die mit der eigenartigen Natur des Hauptreagens, der schwefligen Säure, in engem Zusammenhange stehen. Diese Schwierigkeiten ergaben sich, ganz abgesehen von der wichtigen Frage nach der zweckmäßigsten Beschaffenheit der Reaktionsgefäß, der sogenannten Kocher, aus der Notwendigkeit, nicht nur die engere Umgebung der Betriebe von den schädlichen Einwirkungen der Schwefligsäuregase zu bewahren, sondern auch die großen Mengen der Abfallprodukte in einer solchen Weise unschädlich zu machen, daß weder eine Gefährdung der Fischzucht in den öffentlichen Wasserläufen, noch eine derartige Verschlechterung der Grundwasserhältnisse eintrat, die zu Schadensersatzansprüchen führen könnten. Alle die eben genannten Schwierigkeiten können heute im wesentlichen als überwunden gelten. Was insbesondere die Unschädlichmachung der Sulfitablaugen anlangt, so hat sich um die Lösung dieses Problems, das für viele Fabriken infolge ungünstiger örtlicher Lage zu einer Existenzfrage zu wer-

den drohte, der durch seine technischen Erfolge bekannte und hervorragende Chemiker A. Frank große Verdienste erworben, wenn gleich es in der Folge nicht an zahlreichen Versuchen gefehlt hat, außer der schwefligen Säure auch die organischen Substanzen der Ablaugen zu beseitigen oder zu verwerten. Das Franksche Verfahren beruht auf dem naheliegenden Gedanken, die freie schweflige Säure und das Calciumbisulfit der Ablaugen durch Zugabe von Kalk in nahezu unlösliches Calciummonosulfit zu verwandeln. Letzteres kann (nach der Filtration) durch die beim Abgasen der Kocher (vor der Entleerung) entweichende schweflige Säure wieder in Calciumbisulfit übergeführt und auf diese Weise vorteilhaft bei der nächsten Kochoperation, gleichzeitig mit frischer Bisulfitlauge verwendet werden. Obwohl unter diesen Umständen eine weitere Beschäftigung mit der schwefligen Säure der Ablaugen in technischer Beziehung gegenstandslos geworden zu sein schien, so hatten doch schon vor einer Reihe von Jahren der Mitscherliche Sulfitprozeß und die Frage der Ablaugenbeseitigung mein Interesse erregt, nachdem es mir gelungen war, die überraschende Einwirkung der schwefligen Säure auf (aromatische) Amido- und Hydroxylverbindungen festzustellen. Diese Reaktion der Sulfite, die wegen ihres stellenweise außerordentlich glatten und nahezu quantitativen Verlaufs mehrfach technische Anwendung gefunden hat, läßt sich durch die Annahme, daß die Schwefligsäureester der entsprechenden Hydroxylverbindungen bei den mannigfachen Umsetzungen eine vermittelnde Rolle spielen, in befriedigender Weise erklären, wie dies von mir an anderem Ort (J. prakt. Chem., N. F. 69, 49—91) ausführlich dargelegt worden ist. Vor allem war es eine Substanz, die schon seit Jahren ein mysteriöses Dasein führt, nämlich die sogenannte Ligninsulfosäure, die mich zur Untersuchung der Ablaugen reizte. War doch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß auch sie vielleicht zu den Schwefligsäureestern zu zählen ist oder in naher Beziehung zu ihnen steht. Es muß hier allerdings erwähnt werden, daß die Schwefligsäureester der fetten Alkohole (z. B. des Methyl- oder Äthylalkohols) außerordentlich unbeständig gegen Wasser sind, indem sie in Berührung damit sofort zerfallen, also umgekehrt in wässriger Lösung aus ihren Komponenten nicht erhalten werden können. Aus meinen Untersuchungen über die Schwefligsäureester aus aromatischen Alkoholen, d. h. über die Phenolschwefligsäureester geht aber hervor, daß hier bezüglich der Beständigkeit

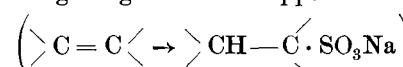
und Darstellbarkeit sehr wesentliche Unterschiede bestehen. Während z. B. aus Phenol selbst ein Schwefligsäureester nur in kaum nachweisbaren Spuren entsteht, läßt sich das m-Dioxybenzol, das Resorcin, durch Erwärmen mit Bisulfit auf dem Wasserbad nahezu quantitativ in eine Schwefligsäureverbindung überführen, von der unten noch die Rede sein wird. Es ist daher wohl nicht unstatthaft, mit der Möglichkeit zu rechnen, daß auch die Polyhydroxylverbindungen der Fettreihe zu Reaktionen befähigt sind, die bei den einfachen Alkoholen als ausgeschlossen gelten müssen. Nun ist es eine bemerkenswerte Eigenschaft der Schwefligsäureester, daß sie gegen verdünnte Säuren verhältnismäßig beständig sind, dagegen durch verdünnte Alkalien selbst bei gewöhnlicher Temperatur leicht gespalten werden. Wäre also die Vermutung bezüglich der Existenz schwefligsäureesterartiger Verbindungen in der Sulfitlauge richtig, so müßten dieselben dadurch nachweisbar sein, daß die von schwefliger Säure befreite Ablauge nach dem Behandeln mit Alkali neue, durch Spaltung entstandene Mengen von schwefliger Säure erkennen ließe. Die Tatsachen scheinen, wie die unten angeführten Zahlen beweisen, diese Vermutung zu bestätigen. Dennoch würde ich es vorläufig noch für verfrüht halten, aus diesem Umstande auf die esterartige Natur der Ligninsulfosäure schließen oder überhaupt die Ligninsulfosäure als Quelle der nach der Alkalispaltung auftretenden schwefligen Säure ansehen zu wollen. Zur Erklärung jener meines Wissens bisher noch nicht beobachteten Tatsachen sind nämlich auch noch andere Möglichkeiten ins Auge zu fassen, wenn man der außerordentlichen Vielseitigkeit, durch die die schwefligen Säure Salze hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind, Rechnung tragen will. Außer der Esterbildung



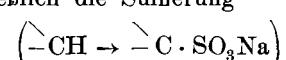
käme in Betracht die Kondensation der Bisulfite mit Aldehyd- und Ketongruppen



die Anlagerung an eine Doppelbindung

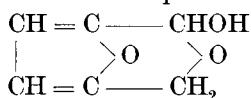


und schließlich die Sulfierung

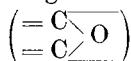


Über die Konstitution des Lignins weiß man bisher wenig. Neuerdings hat Green (Z. Farb. u. Textilchem. 3, 97 f. [1904], s. Re-

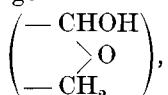
ferat dieser Z. 1121) für diese Verbindung, oder ein Zellulosezwischenprodukt, die Formel



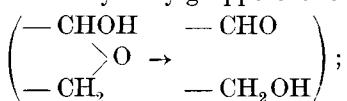
in Vorschlag gebracht. Ein so konstituierter Körper enthält, wie man sieht, neben der ätherartigen Bindung



### eine glucosidartige



die nach ihrer Lösung sowohl eine Aldehyd- als auch eine Hydroxylgruppe entstehen lässt



Doppelbindungen sind zwei vorhanden, und schließlich fehlt es auch nicht an Wasserstoffatomen, die direkt an Kohlenstoff gebunden sind und daher, wenigstens theoretisch, die Entstehung von Sulfosäuren zulassen. Die Zahl der Möglichkeiten, die bei einer Erklärung der Abspaltbarkeit des „organisch gebundenen Schwefels“ in Form von  $\text{SO}_2$  in Betracht kommen, ist also so groß, daß ohne ein besonderes Studium insbesondere des Lignins und seiner Reaktionen eine eingehendere Erörterung und Entscheidung zurzeit untulich erscheinen muß. Ich möchte mich daher, indem ich mir weitere Untersuchungen über diese Frage vorbehalte, beschränken auf einen Hinweis, inwiefern die Ergebnisse meiner vorläufigen Versuche schon jetzt ein praktisches Interesse beanspruchen.

Es wurde bereits oben bei der Erwähnung des Frankschen Verfahrens zur Unschädlichmachung der Ablaugen bemerkt, daß zur Bindung des freien  $\text{SO}_2$  und zur Überführung des Calciumbisulfits in das Monosulfit, Kalk in Form von Kalkmilch benutzt wird. Um nun zu verhüten, daß die nach der Filtration des Monosulfits als unschädlich zu beseitigenden Ablaugen eine alkalische Reaktion annehmen, ist vorgeschlagen worden, zunächst nur ungenügende Mengen Ätzkalk zu verwenden und den Restbedarf durch Kalkstein, d. h.  $\text{CaCO}_3$  zu decken. Es geht aber aus den unten mitgeteilten Zahlen hervor, daß der Erfolg des Kalkens ein sehr verschiedener sein wird je nach den Bedingungen, unter denen diese Operation ausgeführt wird. Vor allem wird auch die Menge des  $\text{SO}_2$ , die aus den Ablaugen wiedergewonnen wird, in hohem Grade davon abhängig sein, ob alkalische Reaktion

während der ganzen Dauer des Prozesses vermieden, und ob bei höherer oder niedriger Temperatur gekalkt wurde. Auch wird das Ergebnis ein ganz anderes sein, wenn man die Ablaugen zum Kalk oder umgekehrt den Kalk in die Ablaugen einlaufen läßt. Im ersten Falle ist die Reaktion während des größten Teils der Operation alkalisch, um erst gegen Schluß neutral oder schwach schwefligsauer zu werden, im letzteren Falle aber, der in der Praxis der häufigere zu sein scheint, bleibt sie sauer bis zur schließlichen Neutralisation durch Kalkstein. Unter diesen Arbeitsbedingungen wird aber nur ein geringer Teil des regenerierbaren  $\text{SO}_2$  wiedergewonnen. Der größte Teil bleibt organisch gebunden und gelangt mit den Abwässern in den Flußlauf oder in das Grundwasser. Es ist viel die Rede von der Schädlichkeit der in den Ablaugen enthaltenen Harze, die angeblich die Kiemen der Fische verkleben und verstopfen. Es erscheint mir nicht ausgeschlossen, daß die verhältnismäßig beträchtlichen Mengen desjenigen  $\text{SO}_2$ , das bei nicht alkalischer Behandlung der Ablaugen sich der Wiedergewinnung entzieht, und vielleicht durch die Mitwirkung von Mikroorganismen eine nachträgliche Umwandlung erleidet, einen viel größeren Anteil an der schädlichen Wirkung auf die Fische haben, als die wohl in falschem Verdacht stehenden Harze, die in der Form, wie sie in den Ablaugen enthalten sind, wie auch der Augenschein lehrt, viel zu leicht löslich sind, um die ihnen zugeschriebenen Wirkungen auszuüben.

Auch ein anderer Punkt scheint mir der Erwähnung wert. Er betrifft die Titration des  $\text{SO}_2$  (frei und gebunden) in den Ablaugen, die am Schluß der Sulfitkochung vielfach gerade behufs Feststellung des Kalkbedarfs notwendig wird. Diese Titration kann direkt erfolgen. Es ist aber die Meinung geäußert worden, daß das  $\text{SO}_2$  der Ablaugen deshalb nicht ohne weiteres mittels Jodlösung bestimmt werden könne, weil die in der Ablauge enthaltenen Stoffe, vor allem aldehydartige Verbindungen u. dgl. gleichfalls mit Jod reagieren. Ich glaube annehmen zu dürfen, daß auch an dieser Erscheinung die organisch gebundene  $\text{SO}_2$  nicht unbeteiligt ist, vielleicht sogar in höherem Maße als die Aldehyde und Harze. Um jene Fehlerquellen zu vermeiden, ist empfohlen worden, die Sulfitablauge mit Salzsäure zu destillieren, auf diese Weise  $\text{SO}_2$  überzutreiben, es in Alkali aufzufangen und dann erst mit Jod zu titrieren. Abgesehen davon, daß außer  $\text{SO}_2$  auch noch

andere flüchtige Anteile der Ablaugen bei der Destillation übergehen können, die die Titration beeinflussen, möchte ich vermuten, daß diejenigen, welche das  $\text{SO}_2$  nach dieser Methode bestimmt haben, bei einer und der selben Ablauge nicht genau übereinstimmende Zahlen, sondern Werte erhalten haben, die je nach der Dauer des Destillierens Schwankungen unterworfen waren, und zwar erheblich größeren Schwankungen als bei einer so leicht flüchtigen Verbindung wie  $\text{SO}_2$  zu erwarten ist. Diese Abweichungen röhren nun, wie die nachstehenden Zahlen lehren, daher, daß die organischen Schwefigsäureverbindungen auch gegen Mineralsäuren nicht beständig sind, sondern sowohl in der Kälte als besonders in der Hitze einem allmählichen Zerfall unter Entbindung von  $\text{SO}_2$  anheimfallen. So kommt es, daß bei den oben erwähnten Destillationen mit Salzsäure auch dann noch wesentliche Mengen von  $\text{SO}_2$  übergehen, wenn eine angesäuerte Sulfitlösung schon längst ihr sämtliches  $\text{SO}_2$  abgegeben hat. Bemerkenswert ist aber, daß auch nach längerem Kochen sich, wie man sieht (vgl. Ib und II), ein gewisses Restquantum von  $\text{SO}_2$  durch alkalische Behandlung der vorher mit Säure erhitzten Lösung nachweisen läßt. Meine bisherigen Versuche erstreckten sich auf das Verhalten der Sulfitablaage gegen verdünnte (normale) Schwefelsäure und Salzsäure, gegen  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und verdünnte (normale) Natronlauge. Teils wurden die Reagenzien bei gewöhnlicher Temperatur zur Einwirkung gebracht, teils bei Siedetemperatur. Die zu den Titrationen verwendete Sulfitablaage hatte schon längere Zeit gestanden. Ihr Gehalt an freiem und an Kalk gebundenem  $\text{SO}_2$  betrug 0,0192 g (= 6 ccm  $1/10$ -n. Jodlösung) in 10 ccm. Die nachstehenden Zahlen geben an, wieviel ccm  $1/10$ -n. Jodlösung auf 10 ccm dieser Ablauge bei den einzelnen Versuchen verbraucht wurden.

#### Verhalten der Ablaugen:

##### I. gegen verdünnte Schwefelsäure.

a) bei gewöhnlicher Temperatur.

1. 0,55 (direkt bestimmt nach längerem [ca. 24 stündigem] Stehen im offenen Gefäß) + 13,65 (nach Behandlung mit Natronlauge).

2. 0,3 (direkt) + 14,65 (nach Behandlung mit Natronlauge).

b) bei Siedetemperatur (d. h. längeres Kochen).

1. 0,6 + 5,9. 2. 0,4 + 5,8. 3. 5,75 (sofort nach dem Kochen alkalisch behandelt und titriert).

##### II. gegen verdünnte Salzsäure bei Siedetemperatur.

2,6 (Bestimmung wie bei Ib 3).

##### III. gegen $\text{CaCO}_3$ (feines Pulver).

a) bei gewöhnlicher Temperatur.

1. 12. 2. 12,8.

b) bei Siedetemperatur.

1. 14. 2. 17,4. 3. 17,8.

##### IV. gegen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Kalkmilch).

a) bei gewöhnlicher Temperatur.

20,6.

b) bei Siedetemperatur.

1. 18,7. 2. 20,9. 3. 21. 4. 22,3.

##### V. gegen Natronlauge.

a) bei gewöhnlicher Temperatur.

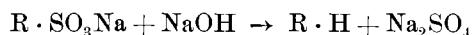
6,— (direkt bestimbar s. o.) + 1. 13,7.

2. 15,7. 3. 17,2. 4. 18.

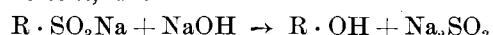
b) bei Siedetemperatur.

1. 19,6. 2. 22,85. 3. 24,1.

Bei den Bestimmungen unter III., IV. und V. b wurde das organisch gebundene  $\text{SO}_2$  gleichzeitig mit dem freien und an Kalk gebundenen titriert. Die vorstehenden Zahlen weisen erhebliche Unterschiede auf je nach den Bedingungen (ob sauer, neutral oder alkalisch), unter denen die Abspaltung des organisch gebundenen Schwefels erfolgte. Selbst in solchen Fällen, in denen die Unterschiede der Reaktionsbedingungen unwe sentlich zu sein scheinen, macht sich der Einfluß von Temperatur, Zeit und Konzentration bemerkbar. Diese Verhältnisse bedürfen auch insofern noch einer eingehenden Prüfung, als mit der Möglichkeit zu rechnen ist, daß der durch Jodlösung zunächst nicht titrierbare Schwefel, je nach den eingehaltenen, vielleicht nur wenig abweichenden Bedingungen das eine Mal in der Form von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , das andere Mal in der Form von  $\text{SO}_2$  aus seiner organischen Bindung gelöst wird, entsprechend dem Schema



einerseits, und



andererseits. Trotz dieser theoretischen Unsicherheiten glaube ich, daß, soweit es sich um eine praktische Nutzanwendung handelt, meine bisherigen Feststellungen ausreichend sind, um für die Unschädlichmachung der Sulfitzelluloseablaugen, in Anlehnung an das Franksche, das folgende Verfahren als zweckmäßig zu empfehlen.

1. Feststellung des Kalkbedarfs. Sobald die Sulfitkochung als beendet erkannt ist, wobei ja nur das durch Jod direkt titrierbare  $\text{SO}_2$  (frei und an Kalk gebunden) in Betracht kommt, wird zur ungefähren Vorausbestimmung des Kalkbedarfs ein ali-

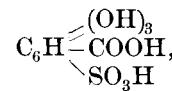
quoter Teil der Ablauge, etwa  $\frac{1}{4}$  l oder 100 ccm, unter fortgesetztem Kochen mit Kalkmilch von bekanntem Gehalt versetzt, so lange bis die Reaktion auf Phenolphthaleinpapier dauernd (mindestens  $\frac{1}{4}$  Std.) alkalisch bleibt. Man rechnet sodann vom aliquoten Teil aufs Ganze und kennt nunmehr den Betrag an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , der für die Verarbeitung der gesamten Ablauge erforderlich ist. Man kann die Bestimmung auch in der Weise variieren, daß man einen Überschuß an Kalk verwendet und ihn nach der Kochung der Probe zurücktitriert bis zu dem Punkte, wo eben die Rötung des Phenolphthaleinpapiers zu verschwinden beginnt.

2. Behandlung der Ablauge mit Kalk. Je nach der Beschaffenheit der vorhandenen Apparatur kann man nach Belieben die Sulfitablaue in die wie oben berechnete Menge Kalk oder umgekehrt den Kalk in die Sulfitablaue einlaufen lassen, wenn man nur, den obigen Darlegungen gemäß, dafür Sorge trägt, daß auch nach Beendigung der Operation eine ausgesprochene alkalische Reaktion (auf Phenolphthaleinpapier) des Gemisches bemerkbar ist, zum Zeichen dafür, daß genügende Mengen Kalk vorhanden sind, um das gesamte regenerierbare  $\text{SO}_2$  aus seiner organischen Bindung wiederzugewinnen. Der Vorsicht halber wird man zunächst nicht den ganzen berechneten Betrag an Kalk zugeben, damit man sicher ist, nicht unnötig einen Überschuß zu verwenden. Andererseits wird es leicht sein, im Bedarfsfall die fehlende Menge Kalk zuzusetzen. Zweckmäßig ist es, die Ablauge in möglichst heißem Zustande zu kalken und die Einwirkung des Kalks zur Sicherheit mindestens  $\frac{1}{4}$  Std. oder noch länger währen zu lassen.

Da es wünschenswert ist, die Ablauge nicht in alkalischem Zustande den Wasserläufen zuzuführen, so wurde vorgeschlagen, durch Einleitung von Rauchgasen neutrale Reaktion herzustellen. Empfehlenswerter und auch praktisch leichter ausführbar erscheint es mir, wenn man sich zu diesem Zweck nach beendigter Operation, d. h. ehe die zu beseitigende Ablauge vom Calcium-monosulfit filtriert wird, des jederzeit zur Verfügung stehenden Calciumbisulfits bedient, das sich mit dem überschüssigen Ätzkalk der Ablauge zu unlöslichem Calcium-monosulfit umsetzt. Man gibt vom Calciumbisulfit nur so viel zu, bis eben die alkalische Reaktion verschwindet. Auf diese Weise erleidet man auch nicht die geringsten Verluste weder an Kalk, noch an Calciumbisulfit.

fit, da beides in Form von Monosulfit wieder- gewonnen wird.

Im Zusammenhang mit meinen Untersuchungen über die Sulfitablaugen interessierte mich auch das Verhalten der Gerbstoffe gegenüber schwefligsäuren Salzen. Mit diesem Gegenstande hat sich besonders eingehend R. Lepetit beschäftigt, der, wie ein im vorigen Jahre veröffentlichtes Pli cacheté (s. Referat in dieser Z. S. 1118) erkennen läßt, schon seit Jahren die Einwirkung von Sulfiten an verschiedenen Körpern studiert hat und dabei zu sehr interessanten Ergebnissen gelangt ist, wenn ihm auch die Zeit fehlte, die Reaktion eingehend wissenschaftlich zu durchforschen und ihr Wesen festzustellen. Lepetit hat, gleichfalls im vorigen Jahre, in der „Chemischen Industrie“ (26, 221 ff) eine sehr bemerkenswerte ausführliche Abhandlung veröffentlicht unter dem Titel: „Beiträge zur Kenntnis der sulfithaltigen Quebracho-Extrakte“. Die wichtigsten Ergebnisse der Lepetitschen Arbeit sind die folgenden: 1. Durch Säurezusatz kann in dem löslich gewordenen (Quebracho-) Extrakt, die dem angewandten Bisulfit oder Sulfit entsprechende Schwefligsäuremenge nicht wieder ausgetrieben werden. 2. Die fehlende  $\text{SO}_2$ -Menge ist in dem Rückstande zum Teil oder ganz in Form von organisch gebundenem Schwefel vorhanden. 3. Die Menge des gebundenen  $\text{SO}_2$  steigt  $\alpha$ ) mit der Temperatur bei gleich bleibendem Bisulfitzusatz,  $\beta$ ) mit der Bisulfitmenge bei gleicher Temperatur,  $\gamma$ ) mit der Einwirkungsdauer. Jedoch wird hierbei ein Maximum an gebundenem Schwefel bei ca. 6 stündiger Dauer erreicht. Dasselbe beträgt auf die trockene Substanz (Quebracho-Extrakt) berechnet  $16,4\% \text{ SO}_2 = 8,2\% \text{ S}$ . (Die Monosulfogallussäure,



die wohl in naher Beziehung zu den sulfithaltigen Quebracho-Extrakten stehen dürfte, enthält 12,8 % S). Aus den Lepetitschen Angaben folgt also, daß auf jeden Benzolkern durchschnittlich etwa zwei Drittel Sulfogruppe kommt. Lepetit ist ferner der Meinung, daß neben der Sulfierung auch Reduktionsvorgänge bei der Einwirkung von Sulfiten auf Gerbstoffe stattfinden. Diese Vermutung stützt sich wohl auf die Tatsache, daß die sulfierende Wirkung des  $\text{SO}_2$  in den Fällen, in denen sie zuerst festgestellt wurde, mit einem Reduktionsprozeß verbunden war und durch denselben geradezu bedingt erschien, wie z. B. bei der Einwirkung von

Sulfiten auf Nitro- und Nitrosoverbindungen. Ich bin auf Grund mehrfacher Beobachtungen zu der Ansicht geführt worden, daß schwefigsaurer Salze, auch ohne daß sich an den zu sulfierenden Körpern Reduktionsvorgänge abspielen, imstande sind, sulfierende Wirkungen auszuüben. Besonders lehrreich erscheint mir in dieser Hinsicht das Verhalten des Resorcin. Daß Resorcin unter der Einwirkung schwefigsaurer Salze in schwefigsäureesterartige Derivate übergeht, habe ich bereits früher (a. a. O.) festgestellt. Von den gewöhnlichen Schwefigsäureestern, wie sie z. B. aus Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren entstehen, unterscheiden sich aber diese Resorcinabkömmlinge dadurch, daß sie aus der Behandlung mit Alkali nicht wieder Resorcin, sondern ein ätherunlösliches Produkt hervorgehen lassen, das ohne Zweifel, wie auch die Löslichkeit der entsprechenden Azofarbstoffe schließen läßt, als Sulfosäure aufzufassen ist.

Auffallend ist nun bei Resorcin nicht nur jene leichte Sulfurierbarkeit durch Sulfite in wässriger Lösung, sondern auch die schon erwähnte Esterbildungsfähigkeit, d. h. das Vermögen,  $\text{SO}_2$  organisch zu binden, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

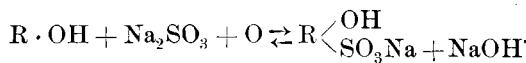
Erhitzt man 25 g Resorcin mit ca. 200 ccm Bisulfitlösung (= etwa 1 Mol.) auf dem Wasserbade, so nimmt die Menge des mit Äther ausziehbaren Ausgangsmaterials sehr rasch ab, um schließlich beinahe vollkommen zu verschwinden. Säuert man nun das Reaktionsprodukt mit Salz- oder Schwefelsäure an und kocht das  $\text{SO}_2$  weg, so findet man, wie das ja auch der Erwartung entspricht, daß die mit Stärke versetzte saure Lösung sich beim Zusatz des ersten Tropfens Jodlösung blau färbt, also anscheinend vollkommen frei ist von  $\text{SO}_2$ . Kocht man hingegen das Reaktionsprodukt nach Vertreibung des  $\text{SO}_2$  mit verdünntem Alkali, so sind nach dem Ansäuern wieder ganz beträchtliche Mengen von  $\text{SO}_2$  nachweisbar, und zwar, wie die Titration mit Jod ergibt, ist ein Mol. Resorcin imstande, mehr als ein Mol., nämlich etwa ein und einhalb Mol.  $\text{SO}_2$  zu binden. Es kommen also auf 110 g Resorcin die enorme Menge von ca. 96 g  $\text{SO}_2$  in einer durch Jod direkt nicht nachweisbaren, aber durch verdünntes Alkali leicht wieder abspaltbaren Form; und ungefähr die gleichen Mengen  $\text{SO}_2$  werden in Form von Sulfogruppen gebunden. Es ist demnach das Resorcin befähigt, mit etwa drei Mol. Bisulfit derartig in Reaktion zu treten, daß  $\text{SO}_2$  nicht mehr durch Jod nachweisbar ist.

Man könnte nun geneigt sein anzuneh-

men, daß ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Resorcin, einem Dioxybenzol, auch bei den Trioxybenzolderivaten obwalten würden, und daß vor allem auch bei den Gerbstoffen eine reichliche Entstehung von Schwefigsäureestern zu erwarten wäre. Dies ist nun auffallenderweise nicht der Fall, und es ist hier, wie in vielen anderen Fällen (s. a. a. O.), zu bemerken, daß die Sulfitreaktionen ganz eigenartigen Ausnahmen unterliegen.

Die Esterifizierbarkeit der Gerbstoffe wurde am Tannin geprüft. Es wurden 25 g Tannin einerseits mit einem Mol. Bisulfit, andererseits mit einem Mol. neutralem Sulfit längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die in Form eines Esters (?) gebundene  $\text{SO}_2$  betrug im ersteren Falle 0,63 g, im letzteren nur 0,14 g, also in beiden Fällen verschwindend wenig im Vergleich zum Resorcin (s. o.). Daß neutrales Sulfit sich zum Esterifizieren weniger brauchbar erweist als Bisulfit, stimmt übrigens vollkommen mit meinen bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Benzol- und Naphtalinderivate überein und wird auch ohne weiteres erklärlich bei Betrachtung der allgemeinen Gleichung:

$\text{R} \cdot \text{OH} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Na} + \text{NaOH}$ , aus der zu entnehmen ist, daß das chemische Gleichgewicht durch die bei der Esterbildung frei werdende Natronlauge zuungunsten des Esters beeinflußt wird, da letzterer, wie erwähnt, selbst durch verdünnte Alkalien leicht gespalten wird. Es liegen die Verhältnisse hier also wesentlich anders als bei der Sulfierung (s. o. die Lepetitschen Angaben) nach der Gleichung:



Da die Sulfosäuren durch verdünnte Alkalien nicht verändert werden, so ist diese Reaktion in verdünnter Lösung nicht umkehrbar im Sinne des unteren Pfeiles. Gleichfalls wesentlich anders liegen die Dinge auch bei der Bildung von Schwefelsäureestern (nach Baumann) aus Phenolen und Pyrosulfaten in alkalischer Lösung, die durch die Beständigkeit dieser Ester in alkalischer Lösung ermöglicht wird, während in saurer Lösung ein Zerfall in die Komponenten eintritt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Dresden, den 3. Juni 1904.

Laboratorium  
für Farbenchemie und Färbereitechnik der  
Technischen Hochschule.