

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXIV. Jahrgang.

Heft 16.

21. April 1911.

### Die Darstellung des unterschwefligsauren Natrons (Thiosulfat, Antichlor).

Von Dr. Ing. E. SCHÜTZ.

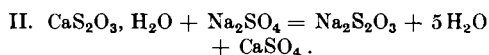
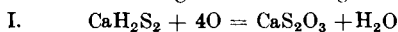
Wenn auch in letzter Zeit neue Vorschläge gemacht worden sind, dieses Salz, das seine größte Verwendung in der organischen Farbenindustrie wie bei der Photographie findet, auf anderen als den bisherigen Wegen zu gewinnen, so dürfte wohl vorläufig dennoch die größte Menge in Deutschland aus den Rückständen der Leblanc-Sodafabrikation gewonnen werden. Es darf allerdings gleichzeitig nicht unerwähnt bleiben, daß bei der so großen Zunahme der Produktion von Schwefelnatrium aus den Mutterlaugen dieses Salzes nicht zu unterschätzende Mengen von unterschwefligsaurem Natron hergestellt werden.

Von den Fabriken, die heute noch den Leblanc-Sodaprozeß in großem Maßstabe betreiben — die Chemische Fabrik Rhenania zu Aachen und der Verein Chemischer Fabriken zu Mannheim — verarbeitet die erstere ihre Sodarückstände auf Schwefel nach dem Chance-Clausprozeß, während letztere sie zur Fabrikation des unterschwefligsauren Natrons benutzt und pro Jahr ca. 4000 t davon fabriziert.

Der Verlauf des ganzen Herstellungsprozesses dieses Salzes ist in der Literatur nur in kurzen Angaben zu finden, und auch Lunge<sup>1)</sup> begnügt sich mit der Angabe, daß der „Verein Chemischer Fabriken zu Mannheim“ unter Beimischung von Natriumsulfat den Sodarückstand an der Luft verwittern läßt, dann auslaugt und das noch vorhandene Sulfid durch Einblasen von Luft und SO<sub>2</sub> in Thiosulfat umwandelt.

In der Praxis gestalten sich jedoch die Verhältnisse dieser Umwandlung ziemlich schwierig, und es hat jahrelanger Erfahrung bedurft, um die Oxydation der sulfidischen Verbindung des Sodarückstandes in der Weise zu leiten, daß eine möglichst große Ausnutzung des Schwefels in Form der Salze der unterschwefligigen Säure stattfindet. Zur Verwendung bei dieser Fabrikation gelangen die Rückstände so, wie sie aus den Laugekästen nach dem Herauslösen des kohlen-sauren Natriums kommen. Der nasse Schlamm enthält alsdann durchschnittlich ca. 12% Schwefel und zwischen 40—50% H<sub>2</sub>O. Über die Vorgänge der Oxydation, die dieser Schlamm beim Lagern an der Luft, also unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs durchmacht, sind eine Anzahl von Theorien aufgestellt worden. Für die Her-

stellung des Antichlors kommen wesentlich folgende Umwandlungen in Frage: Nimmt man an, daß sich zunächst das Schwefelcalcium unter Einwirkung des Wassers zu Calciumsulphydrat Ca(HS)<sub>2</sub> umsetzt, so vollziehen sich alsdann weiter durch Zuführung von Sauerstoff folgende Umsetzungen:



Die Gleichung II wird durch die noch folgenden Erläuterungen ihre weitere Erklärung finden. Es muß also die Oxydation in geeigneter Weise so geleitet werden, daß sulfidischer Schwefel in dem Sodaschlamm so wenig als möglich vorhanden ist, während andererseits dieselbe nicht etwa so weit getrieben werden darf, daß Calciumsulfat oder gar Calciumsulfat entsteht, da der in diesen Verbindungen enthaltene Schwefel natürlich für die Antichlorherstellung verloren ist. Sämtliche Oxydationsvorgänge, die sich in dem Haufen des Sodarückstandes vollziehen, sind exothermischer Natur und daher mit großer Wärmentswicklung verbunden. Es ist schon vorgekommen, daß bei zu heftiger Oxydation durch Abspaltung von elementarem Schwefel ganze Berge von Rückständen in hellen Flammen standen unter Entwicklung großer Mengen von schwefliger Säure. —

Die einzelnen Stadien bis zur Erzeugung des fertigen Produktes setzen sich nun folgendermaßen zusammen:

1. Oxydation des Schwefelcalciums oder Calciumsulphydrates zu unterschwefligsaurem Kalk unter gleichzeitiger Umsetzung durch Zugabe von Natriumsulfat zu Antichlor.

2. Systematische Auslaugung des gebildeten Antichlors.

3. Überführung der in dieser Lösung noch vorhandenen Sulfidverbindungen durch schweflige Säure ebenfalls in Antichlor und nachfolgender Fällung des in Lösung gegangenen Gipses.

4. Klären und Eindampfen der Lauge.

5. Nochmalige Klärung der konz. Lauge.

6. Überführung in die verschiedenen Krystall-sorten. —

Von einschneidender Bedeutung für die Oxydation der feuchten Sodarückstände ist der Umstand, daß dieselben nicht in reiner Form zu diesem Prozesse gelangen. Es würde alsdann die Oxydation in so intensiver Form vor sich gehen, daß nur ein Teil des vorhandenen Schwefels sich zu unterschwefligsaurem Salze umwandeln würde, während ein anderer beträchtlicher Teil sich in Form von Gasen verflüchtigen oder sich unwirksam im Rückstande vorfinden würde, wodurch ein schlechtes Ausbringen an Salz stattfindet, und die Rentabilität

<sup>1)</sup> Handbuch der Soda-industrie. 3. Auflage, Band 2, S. 841.

stark beeinträchtigt wird. Zu diesem Zwecke wendet man den Kunstgriff an, schon ausgelaugten Schlamm mit dem frischen in gewissen Verhältnissen zu mischen, wodurch die durch die Oxydation erzeugte Wärme bedeutend herabgesetzt und einer zu weit gehenden Umwandlung in höhere Sauerstoffstufen vorgebeugt wird. Zu berücksichtigen ist bei dieser Manipulation auch die Jahreszeit, da ohne Zweifel ein strenger kalter Winter, oder ein sehr heißer Sommer einen Einfluß auf die Umsetzung ausüben wird. Bei den großen Mengen, um die es sich hier handelt, vollzieht sich die Umwandlung unter freiem Himmel. Es ist aber angebracht, wenigstens für eine Lagerung unter gewöhnlicher Bedachung zu sorgen, da z. B. ein großer Schneefall oder lange Regenperioden Störungen beim Oxydationsprozeß hervorrufen und das Ausbringen beeinflussen.

Was nun das Verhältnis zwischen frischem Schlamm und schon gebrauchtem, ausgelaugtem anbelangt, so hat sich gezeigt, daß mit zunehmender Verdünnung das Ausbringen sich um so ergiebiger stellte. Man darf hierin natürlich nicht zu weit gehen, da sonst ein täglich zu fabrizierendes bestimmtes Quantum Salz nicht zu erreichen wäre, weil die dazu erforderliche Apparatur fehlen würde, abgesehen von den sich steigernden Unkosten beim Transportieren von so großen Massen, von dem ein Teil gewissermaßen als totes Material nach dem Oxydationsprozeß bewältigt werden muß.

Wählt man das Verhältnis zwischen ausgebrauchtem Schlamm und frisch angeliefertem Rückstand wie 1 : 2, so zeigt sich das Ausbringen im allgemeinen als befriedigend. Man breitet den frischen Schlamm in einer Breite von ca. 2 m und einer Höhe von 30—40 cm in einer Lage aus, bringt den alten Schlamm hierauf und fügt sofort das zur Umsetzung nötige Sulfat hinzu. Dies hat den Zweck, daß sich schon in dem Haufen selbst bei der Oxydation das Kalksalz zum Natronsalz umwandelt. Der Haufen selbst zeigt im Querschnitt ungefähr ein Dreieck; das Gewicht desselben beträgt bei einer täglichen Produktion an Soda von 17 000—18 000 Kilogramm ca. 37 000 kg. Im Winter kann man 6 Tage, im Sommer 4 Tage rechnen, daß die Oxydation in einem derartigen Haufen sich vollzogen hat. Jeder Haufen muß in dieser Zeit des öfteren gewendet werden, und auch hier spielt die Jahreszeit insofern eine Rolle, als im Winter bis zu viermal, im Sommer dagegen nur zweimal ein Durchschaukeln und Wenden der Massen stattfindet. Während des Wendens werden die einzelnen Haufen noch mit einem Wasser benetzt, das als „Spritzwasser“ bezeichnet wird. Dieses Spritzwasser ist ein Waschwasser, welches erhalten wird durch nochmaliges Auswaschen des Schlammes in einem Laugekasten, der fertig zum Entleeren ist. Ein solches Wasser enthält immer noch einige Gramm pro Liter Antichlor, die auf diese Weise beim Befeuchten der Haufen noch zur Geltung kommen. Es wird demgemäß beim Wenden der Haufen durch diese Bespritzung die Oxydation noch wesentlich unterstützt. Ein fertig oxydierter Haufen soll einen Titer von 26% an Antichlor ergeben. Wird die oben angeführte Masse in die einzelnen Laugekästen eingefüllt, so muß sich eine tägliche Produktion von 12—14 000 kg Antichlor ergeben. Bezüglich

der einzelnen Haufenbereitung muß noch erwähnt werden, daß zu denselben noch der Schlamm hinzukommt, der, wie später zu erläutern sein wird, aus den Klärzylindern für die fertig eingedampfte Lauge gewonnen wird, und ferner noch das ausgefallene Sulfat, das sich beim Eindampfen der Lauge und beim Ablassen auf der Nutsche vorfindet. Das frisch zuzugebende Sulfat geht vorher noch durch ein Quetschwerk, um in einigermaßen gleichmäßiger Brockengröße dem Haufen hinzugefügt zu werden, damit eine innige Mischung mit dem Sodaschlamm entsteht. Ein öfteres Befeuchten der einzelnen Haufen, besonders im Sommer, wo viel Wasser aus denselben verdunstet, ist von gutem Einfluß für eine weitgehende Oxydation; zu zeigten sich z. B. in einem heißen Sommer, daß bei normalem Feuchtigkeitsgehalte noch ca. 3% an Sulfidschwefel in denselben enthalten war; als man aber die Befeuchtung steigerte, wurde nur noch 1,8% Sulfidschwefel konstatiert. Je mehr sich die Wärme in dem einzelnen Haufen steigert, um so mehr findet man einen Gehalt an Calciumsulfid, dessen Schwefelgehalt als verloren gelten muß. Eine Temperatur im Innern der Haufen bis zu 80° darf noch als zulässig betrachtet werden. Außer diesem Salze ist in jedem Haufen noch eine geringe Menge von Schwefel in Form von Sulfiden vorhanden, die, wie man sehen wird, noch nutzbar gemacht werden kann. —

Ist nun ein Haufen gemäß der Beschreibung fertig oxydiert, was auch durch die analytische Kontrolle bestätigt wird, so gelangt er zur Auslaugung und damit zur Gewinnung der Rohlauge. Der in die Laugekästen einzufüllende Haufen soll zum Teil ein schwarzes, zum Teil ein graues Aussehen zeigen, da alsdann die größte Ausbeute erzielt wurde. Auch ist es vorteilhaft, wenn er noch einigermaßen warm zum Laugen kommt. Ein zu langes Lagern fertiger Haufen ist überhaupt zu vermeiden, da sich bald ein Verlust an Schwefel in Form von schwefliger Säure bemerkbar macht. Das Prinzip der Laugerei beim Antichlor ist dasselbe wie beim Leblancverfahren, d. h., es wird so ausgeführt, daß die stärkste Lauge auf den Schlamm fließt, der frisch in den Kästen eingefüllt ist. Ein Laugesystem, bestehend aus sechs Kästen zeigt nun an einem bestimmten Tage das folgende Bild:

Kasten	1	2	3	4	5	6
	20—22° Bé.		1,4 1,6	7°	10°	13° 17°

Diese Zahlen bedeuten, daß sich im Kasten 1 fertige Lauge zum Ablassen befindet; Kasten 2 zeigt nach dem Ablassen und Auswaschen in dem Schlamm noch folgende Gehalte: Gesamt-titer 1,6%, Antichlor 1,4%, Sulfidschwefel 0,4%. Ist der Gesamt-titer unter 2%, so kann der Schlamm aus diesem Kasten nach Herstellung des „Spritzwassers“ auf die Halde gefahren werden, nachdem ein Teil davon wieder dem Betriebe zurückgegeben worden ist. Die Kästen 3, 4, 5 müssen noch weiter an stärkerer Lauge angereichert werden, und vom Kasten 6 käme die Lauge auf frischen Schlamm in 2, um hier die durchschnittliche Stärke zu erreichen. Es gelingt zeitweilig, die Lauge bis auf 24° Bé. zu bringen, dann enthält 1 l solcher Lauge bis zu 380 g Antichlor. Kästen mit so starkem Gehalt werden am besten zweimal gelaugt, damit der zurückblei-

bende Schlamm nicht etwa mit zu hohem Gehalt an Antichlor zur Halde gelangt. Der frische Schlamm bleibt ca. drei Tage in dem Kasten, bis er zur Entleerung herankommt. Bei der Menge Sodaschlamm, der von einer Produktion von 17 000 bis 18 000 kg kohlensaurem Natron herrührt, besteht die Laugerei aus vier Systemen zu je sechs Kästen gleich insgesamt 24 Kästen. In dem unteren Teile derselben befinden sich Siebböden, durch welche die Lauge mittels Ventile in Rinnen und von hier zunächst zu einem Abstechkasten gelangt, alsdann zu einem Druckfaß. Vom Druckfaß aus kann dann die Lauge auf die Oberfläche eines beliebigen Kastens gedrückt werden, oder sie gelangt als fertige Lauge in hochstehende Reservoirs, um der weiteren Operation des Schwefelns zugeführt zu werden. Die Rohlauge muß völlig klar sein und eine grüne Farbe zeigen.

Man versteht unter Schwefeln der Lauge die Behandlung derselben mit gasförmiger schwefliger Säure. Der Zweck, der hierdurch verfolgt wird, ist der, noch vorhandenen Sulfidschwefel durch Anlagerung von  $\text{SO}_2$  in unterschwefligsaures Salz überzuführen. Dies Schwefeln vollzieht sich in einem Turme, ähnlich den Salzsäurekondensations-türmen und im Innern mit dachförmigen Hölzern ausgesetzt, dem oben die Lauge zugeführt wird. Unterhalb des Turmes befindet sich als Anbau ein kleiner Schweißlofen, in dem durch Verbrennen von Schwefel die erforderliche schweflige Säure erzeugt wird. Das Laugenquantum, das pro 24 Stunden aus 37 000 kg Schlamm erzeugt wurde, brauchte pro Tag und Nacht ca. 200—210 kg Schwefel. Durch die mit der schwefligen Säure im Überschuß zugeführten Luft findet dann die Überführung in die unterschwefligsauren Salze statt. Das Schwefeln der Lauge, die jenachdem öfters durch den Turm durchgeführt werden muß, ist dann als beendet anzusehen, wenn Bleizuckerlösung in der Flüssigkeit der unterhalb des Turmes stehenden Reservoirs eben nur eine schwache braune Färbung hervorruft. Nun enthält aber die Rohlauge und ebenso die geschwefelte Lauge einen Teil des schwefelsauren Kalkes als Gips in Lösung. Zur Fällung dieses Gipses bedient man sich einer Sodalösung. Ist in dem einen am Fuße des Turmes stehenden Reservoir fertig geschwefelte Lauge enthalten, so läßt man dazu so lange Sodalösung unter Bewegung durch Preßluft laufen, bis ein Tropfen Phenolphthaleinlösung Rotfärbung erzeugt. Endlich gelangt zu dieser Menge fertiger Lauge noch ein aliquoter Teil Mutterlauge aus den Krystallisierkästen, die auf diese Weise von neuem zum Eindampfen gelangt. Diese nunmehr für den Klärprozeß so vorbereitete Lauge zeigt jetzt ca. 26—28° Bé.; sie ist milchig trübe infolge des gefällten Calciumcarbonats. Bei all diesen Operationen — Schwefeln und Gipsfällung — ist sehr große Sorgfalt aufzuwenden, da eine schlecht geschwefelte Lauge auch schlechte, trübe Krystalle ergibt, wodurch die Qualität des Salzes leidet. Das Ausfällen des in Lösung gegangenen schwefelsauren Kalkes ist deshalb von großer Wichtigkeit, da sonst beim Eindampfprozeß sich Gips ausscheidet, der die Leitungen verstopft und die Vakuumapparate inkrustiert. —

Die Lauge wird nun in hochstehende Behälter zum guten Klären gedrückt und sollte am besten,

bevor sie zum Eindampfen gelangt, noch einer Filtration unterworfen werden. Diese Filtration, welche nach heutigem Verfahren so außerordentlich günstig durch Filter aus porösen Steinen bewerkstelligt werden kann, hat den großen Vorteil, daß die Konzentration der Lauge sich bedeutend billiger stellt, in dem in den Vakuumverdampfern der Frischdampf wie der daraus resultierende Bründendampf sehr günstig ausgenutzt wird. Bei einfachem Klären ist es nämlich nicht zu vermeiden, daß doch ausgeschiedenes Calciumcarbonat mit zum Eindampfen gelangt, das dann bei der Konzentration sich absetzt und die erwähnten Nachteile hervorruft.

Außer Vakuumapparaten können natürlich auch einfache flache Verdampffannen aus Eisen benutzt werden, die allerdings mehr Brennmaterialaufwand erfordern. Die Lauge muß in dieser Apparatur, bis mindestens auf 50° Bé. eingedickt werden; auch hier spielt die Jahreszeit insofern eine Rolle, als es sich empfiehlt, im Sommer bis zu 52° Bé. zu konzentrieren, damit in diesem Zeitabschnitte ein befriedigendes Auskrystallisieren erreicht wird. Arbeitet man in Vakuumapparaten, z. B. mit Tripleeffekt, so empfiehlt es sich, die filtrierte Lauge zunächst in große Bassins — zwei Stück —, die zu ebener Erde stehen, laufen zu lassen. Aus diesen gelangt die Lauge mittels einer Pumpe zuerst in einen Vorwärmer, der durch den Abdampf der Vakuummaschine geheizt wird, und von hier aus in die Vakuumapparate selbst. Besitzen die Verdampfer ein durchschnittliches Vakuum von 60 bis 65 cm, und erreicht man im Fertigverdampfer noch eine Temperatur von 60—70°, so ist die erwähnte Konzentration der Lauge leicht zu erhalten. Diese Lauge scheidet nun Sulfat, also schwefelsaures Natron aus. Die Ausscheidung beginnt schon bei 30° Bé. und steigert sich mit Zunahme der Konzentration; dieses Salz kehrt zum ursprünglichen Oxydationsprozeß zurück und wird hier in Rechnung gesetzt. Es muß selbstredend aus der Lauge entfernt werden; dies geschieht auf folgende Weise. An dem Fertigverdampfer ist unterhalb eine eiserne Nutsche angeschraubt. Diese Nutsche enthält im Innern ein Siebblech, das noch von einem Asbesttuch bedeckt ist; sie ist ferner gut gegen Abkühlung durch Kieselgurpackung geschützt und steht mit einem Druckfaß in Verbindung. Aus diesem Druckfaß gelangt die Lauge in der Stärke von 50—52° Bé. in große Klärzylinder. Zu bemerken wäre hier noch, daß sowohl in der dünnen wie konz. Lauge sich stets eine bestimmte Menge von Sulfat vorfindet und vorhanden sein muß, da sich sonst die Lauge beim Eindampfen trübt, und die nachfolgende Krystallisation große Schwierigkeiten bietet. Dieses Sulfat findet sich teilweise später auf dem Boden der Krystallisationsgefäße als Bodensatz vor, welcher letzterer zum Betriebe zurückkehrt, und zwar gibt man ihn in die Reservoirs unterhalb des Schwefelturmes hinein, da sich stets eine Menge von Antichlor mit dabei befindet; hier löst sich dieser Bodensatz auf und wird von neuem mit der Lauge konzentriert.

Die Klärzylinder für die konzentrierte und zum Auskrystallisieren fertige Lauge sind aufrecht stehende, unten spitz auslaufende runde Eisengefäße. In der Spitze scheidet sich besonders beim

langsamen Abkühlen neben anderen Unreinlichkeiten das Sulfat aus; von Zeit zu Zeit werden sie nach der Entleerung mit Dampf ausgekocht, da sie an der ganzen Oberfläche inkrustieren. Der Schlamm und das Sulfat und die sonstige Lösung kehren zu den Haufen auf den Oxydationsplätzen zurück. Ist die Lauge in diesen Gefäßen bis auf 40° abgekühlt, so gelangt sie in runde oder viereckige 3—4 cbm fassende eiserne, nicht zu hohe Krystalliergefäße, in denen sie am besten 10 Tage verbleibt. An den Wänden, an übergelegten Stangen, von denen Kordeln in die Flüssigkeiten hineintauchen, zum Teil auch am Boden, setzt sich das Antichlor nunmehr in großen und kleinen Krystallen an. Die Mutterlauge, bestehend aus Antichlor- und Sulfatlösung, ist im Winter ca. 32—35° Bé., im Sommer aber bis zu 45° Bé. stark, so daß in der warmen Jahreszeit weniger festes Salz gewonnen wird. Es kann nun vorkommen, daß ganze Pfannen rosa bis rotgefärbte Krystalle ergeben. Dies rührt von dem Arsengehalt des verwendeten Sulfates her. Dieses Arsen wird aus den Mutterlaugen, in denen es sich ganz besonders anhäuft, in der Weise entfernt, daß man diese Lauge unter Rühren mit Schwefelsäure behandelt, wodurch sich unter Entwicklung von H<sub>2</sub>S das Arsen als As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> abscheidet. Es muß diese Manipulation mit den vorhandenen Mutterlaugen im Verlaufe eines Jahres ein- bis zweimal wiederholt werden.

Handelt es sich darum, kleine Krystalle zu erhalten, so wird eine völlig frisch gefüllte Pfanne auf der Oberfläche mittels eines Holzspatels vorsichtig gerührt, und zwar so lange, bis diese Pfanne die Tagetemperatur angenommen hat, und die Mutterlauge die normale Stärke der betreffenden Jahreszeit zeigt. Das unter gewöhnlichen Umständen auskrystallisierende Salz wird in Zentrifugen geschleudert und gewaschen, und zwar so lange, daß man mit der Hand knapp noch Feuchtigkeit am Salze fühlt; es hat alsdann einen Gehalt von 98% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5 H<sub>2</sub>O.

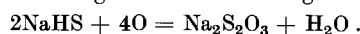
Ein besonderes Qualitätssalz — Mittelkorn genannt — wie es besonders in der Photographie beliebt ist, wird in der Schaukelpfanne gemäß Patent Dr. B o c k fabriziert und alsdann äußerst vorsichtig in einer Trockenkammer, die mit Abdampf beheizt werden kann, bei 30—40° getrocknet. Diese Temperatur darf keinesfalls wesentlich überschritten werden, da das Salz sonst anfängt, Krystallwasser zu verlieren; es wird dann undurchsichtig und damit schneeweiß und vom Handel beanstandet.

Bei diesem Prozeß wird unter der Annahme, daß der feuchte Schlamm 12% S enthält, 77—78% dieses Schwefels in Thiosulfat übergeführt. Man verbraucht dabei pro 100 kg Antichlor: ca. 76 bis 80 kg Sulfat von 95%, ca. 2—2,5 kg Ammoniak-soda und ca. 2 kg Schwefel. —

Eine Anzahl anderer Verfahren, um Antichlor darzustellen, geht von anderen Rohmaterialien aus. Zunächst wären zwei Patente des „Vereins Chemischer Fabriken zu Mannheim“ zu erwähnen. Laut D. R. P. Nr. 88 594 wird Alkalithiosulfat direkt aus Alkalichlorid in kontinuierlichem Prozesse so hergestellt, daß zuerst Bicarbonat nach dem Ammoniak-sodaprozeß erzeugt wird. Das mit Wasser gewaschene Bicarbonat wird mit einer dem Alkali-

metall äquivalenten Menge Schwefel versetzt. Hierauf wird ein Strom schwefliger Säure und Wasserdampf zugeführt. Das Schwefeldioxyd zersetzt das Bicarbonat unter Bildung von Natriumsulfid und CO<sub>2</sub>-Gas. Das Natriumsulfid verbindet sich alsdann mit dem beigemengten Schwefel zu Thiosulfat. Die Kohlensäure wie auch das im ersten Stadium entstehende Chlorammonium oder das aus diesem wieder zu gewinnende Ammoniak kehren in den Kreislauf des Prozesses zurück.

Ein weiteres D. R. P. Nr. 194 881 vom Jahre 1907 derselben Firma geht vom Natriumsulhydrat<sup>2)</sup> aus. Zu diesem Zwecke wird über wasserfreies pulveriges NaHS bei 100—150° Sauerstoff oder Luft geleitet, wobei der Sauerstoff quantitativ absorbiert wird gemäß der Gleichung:



Löst man dieses Salz, das an sich schon für verschiedene Zwecke zu gebrauchen ist, in heißem Wasser, so wird ohne Schwierigkeit Thiosulfat mit 5H<sub>2</sub>O gewonnen. Man kann auch vom Schwefelnatrium ausgehen und zum Thiosulfat dann auf folgende Weise gelangen. Leitet man über festes, pulveriges Na<sub>2</sub>S etwa bei 300° ein Gemenge von H<sub>2</sub>S und Luft, d. h. deren Sauerstoff in den entsprechenden Verhältnissen gemäß der Gleichung: Na<sub>2</sub>S + H<sub>2</sub>S + O = Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, so entsteht ebenfalls Thiosulfat, allerdings verläuft diese Reaktion keineswegs quantitativ.

Mit der Herstellung von Antichlor beschäftigt sich auch das D. R. P. Nr. 81 347 von Dr. E. S i d l e r. Wird nämlich ein trockenes Gemenge von Alkalisulfid mit Schwefel in einer inerten Gasatmosphäre, z. B. im CO<sub>2</sub>-Strom auf 120—130° erhitzt, so tritt eine Einwirkung des Schwefels auf das trockene Natriumsulfid derart ein, daß letzteres in Alkalithiosulfat verwandelt wird. Zu diesem Patent hat Dr. Sidler noch ein Zusatzpatent genommen, D. R. P. Nr. 84 240. Hiernach fällt die inerte Gasatmosphäre fort, und es wird das Alkalisulfid oder ein Gemenge von Alkalicarbonat und Bisulfid ohne Anwendung von CO<sub>2</sub>-Gas mit Schwefel in zylinderförmigen, doppelwandigen Apparaten geschmolzen. Das sich in diesen bildende Thiosulfat wird in den Apparaten sogleich mit H<sub>2</sub>O unter Druck von 2 Atmosphären extrahiert und, vom überschüssigen Schwefel getrennt, gelangt die Lösung sofort zur Krystallisation. —

Schließlich muß noch das D. R. P. Nr. 180 554 von A. C l e m m Erwähnung finden. Dieser will durch Glühen von Bauxit u. dgl. mit Alkalisulfat und Kohle gleichzeitig Tonerde und Alkalithiosulfat herstellen. Man muß mit bis über 200% Überschuß an Sulfat und Kohle beim Aufschließen des Bauxits arbeiten. Die geglühte Masse wird gelaugt, die Tonerde durch SO<sub>2</sub> gefällt und aus der Lösung das Thiosulfat durch Krystallisation gewonnen.

Nach dem Zusatzpatent Nr. 185 030 kann man auch die Tonerde durch Schwefelwasserstoff ausfällen und bekommt dann in der Lösung Na<sub>2</sub>S und NaHS, welche Salze man direkt in der Farbenindustrie z. B. anwenden oder durch Einleiten von SO<sub>2</sub> auf Thiosulfat verarbeiten kann.

<sup>2)</sup> Vgl. auch Ref. diese Z. 9, 666; 21, 788; 8, 326 u. 672.

Über sämtliche hier aufgezählte patentierte Methoden sind allerdings praktische Ergebnisse bis jetzt noch nicht an die Öffentlichkeit gelangt. —

## Zur Kenntnis der Kautschukharze.

### 2. Abhandlung.

Von F. WILLY HINRICHSEN und  
JULIUS MARCUSSON.

(Mitteilung aus dem Kgl. Materialprüfungsamt  
zu Groß-Lichterfelde.)

Nach Versuchen von H. Quensell.

(Eingeg. d. 9./3. 1911.)

In der ersten Mitteilung über den im Titel genannten Gegenstand<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, daß die Untersuchung der optischen Aktivität der sogenannten Kautschukharze, d. h. der acetonlöslichen Kautschukbestandteile, unter Umständen gewisse Rückschlüsse auf die Herkunft harzhaltiger Kautschuksorten zu gestatten vermag. Die optische Prüfung einer Reihe von Kautschukharzen hatte nämlich ergeben, daß die weitaus meisten der untersuchten Kautschuksorten mehr oder weniger stark optisch aktive Harze lieferten, während im Gegensatz hierzu die acetonlöslichen Bestandteile gerade der technisch wertvollsten, aus Heveaarten stammenden Sorten Para- bzw. Ceylonkautschuk sich als optisch inaktiv erwiesen. Wir konnten ferner nachweisen, daß zwischen Para- und Ceylonkautschuk einerseits und den übrigen Sorten andererseits erhebliche Unterschiede auch in bezug auf Verseifbarkeit beim Behandeln mit alkoholischer Natronlauge nach dem Verfahren von Spitz und Hönig bestanden, indem die optisch aktiven Harze durch geringe, die acetonlöslichen Anteile von Para- und Ceylonkautschuk durch hohe Verseifbarkeit ausgezeichnet waren. Die Prüfung der verseifbaren und unverseifbaren Bestandteile für sich auf optische Aktivität ergab ferner, daß ausschließlich die unverseifbaren Anteile optische Aktivität aufwiesen, und zwar war demgemäß die spezifische Drehung der unverseifbaren Bestandteile für sich in den weitaus meisten Fällen größer als die der ursprünglichen Gesamtharze. Endlich konnte noch wahrscheinlich gemacht werden, daß die eigentlichen Träger der optischen Aktivität in den unverseifbaren Bestandteilen mit dem Kautschukkohlenwasserstoffe selbst in keiner Beziehung stehen, sondern daß ausschließlich die Begleitstoffe des Kautschuks im Latex die Aktivität bedingen.

Die in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilten Beobachtungen bedurften insofern noch sehr der Ergänzung, als sich die Untersuchungen im ganzen nur auf 15 verschiedene Harzproben erstreckten. Wir sprachen daher bereits in der erwähnten Arbeit die Bitte aus, uns durch Übersendung möglichst verschiedener Harze aus technisch verwendeten Kautschuksorten die weitere Fortsetzung unserer Untersuchungen und Durchführung der aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten zu ermöglichen. Unserem Wunsche kamen die Vereinigten Gummiwarenfabriken Har-

burg-Wien in Harburg freundlichst nach, indem sie uns für die weiteren Untersuchungen 26 Proben Harze und Rohkautschuk zur Verfügung stellten. Wir möchten nicht versäumen, auch an dieser Stelle dem genannten Werke, speziell Herrn Generaldirektor Hoff unsern herzlichsten Dank für die liebenswürdige Unterstützung auszusprechen.

Die Prüfungen wurden in gleicher Weise, wie in der ersten Abhandlung beschrieben, ausgeführt. Die in der folgenden Tabelle 1 zuerst aufgeführten 15 Proben waren uns unmittelbar im extrahierten Zustande eingesandt worden. Sie wurden, da sie meist kleine Mengen Alkohol von der Extraktion her enthielten, in der Regel erst eingedampft, dann mit Benzol aufgenommen und, falls erforderlich, zur Aufhellung mit Fullererde gekocht. Die Proben 16—26 wurden von uns selbst aus den eingesandten Rohkautschukproben durch mehrstündiges Ausziehen mit Aceton gewonnen und nach entsprechender Behandlung, wie eben erwähnt, in benzolischer Lösung untersucht. Die Bezeichnungen entsprechen den Angaben der Vereinigten Gummiwarenfabriken Harburg-Wien.

Die optischen Messungen erfolgten im 10 cm-Rohr in dem gleichen Polarisationsapparate (nach Landolt-Lippich), der auch zu den früheren Untersuchungen benutzt worden war. Der Inhalt des Röhrchens wurde nach Beendigung der Ablesung im gewogenen Schälchen eingedampft und der Rückstand zur Ermittlung der Konzentration gewogen.

Die gefundenen Zahlen sind in der Tabelle 1 (Seite 726) zusammengestellt.

Wie aus den früheren Beobachtungen geht auch aus der umstehenden Tabelle hervor, daß die weitaus meisten Kautschukharze optische Aktivität aufweisen. Ausnahmen bilden lediglich die Harze aus Para, Mattogrosso und aus Caucho balls. Während Para und Mattogrosso ebenso wie die früher untersuchten Para- und Ceylonsorten in der Hauptsache wahrscheinlich aus Heveaarten gewonnen werden, sind die Stammpflanzen der Caucho balls weniger sicher bekannt. Immerhin ist es wahrscheinlich, daß zum mindesten teilweise auch hierfür Heveaarten neben vornehmlich Castilloa und anderen in Frage kommen. Zur Aufklärung der Frage, ob ausschließlich die aus Heveaarten stammenden Kautschuksorten optisch inaktive Harze liefern, ist jedenfalls noch weiteres Material erforderlich.

Bemerkenswert ist ferner, daß z. B. Manaos und Cameta, die doch ebenfalls in der Regel aus Heveen gewonnen werden, aber gutem Parakautschuk doch an Wert nachstehen, wohl infolge Gegenwart von Verunreinigungen ebenfalls aktive Harze aufweisen. Auch ist auffällig, daß die von uns selbst aus Peruvian balls ausgezogenen Harze im Gegensatz zu der von uns untersuchten Probe Harz aus Caucho balls optisch aktiv waren, während bei Mattogrosso das Umgekehrte der Fall war. Diese geringen, an sich nicht wesentlichen Unstimmigkeiten sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß Handelsbezeichnungen nicht ohne weiteres sichere Rückschlüsse auf die botanische Herkunft der Materialien zulassen, worauf besonders Dieterich mehrfach hingewiesen hat. Für weitere Untersuchungen wird besonderer Wert auf Proben, deren botanische Herkunft einwandfrei feststeht, gelegt werden müssen.

<sup>1)</sup> Hinrichsen und Marcusson, diese Z. 23, 49 (1910).