

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Bestimmung der freien und gebundenen schwefligen Säure in den Calcium-bisulfitlaugen der Sulfitecellulosefabrikation.

Ein Beitrag zur Anwendung der visuellen Leitfähigkeitstitration für die Betriebskontrolle.

Von Prof. Dr. G. JANDER und Dr. K. F. JAHR,

Anorganische Abteilung des allgemeinen chemischen Universitätslaboratoriums zu Göttingen.

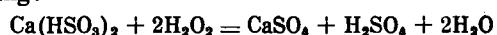
(Eingeg. 1. August 1931.)

Die Gehaltsbestimmung der zur Fabrikation von Sulfitecellulose verwendeten Calciumbisulfitlaugen wird wohl heute ganz allgemein derart¹⁾ durchgeführt, daß man zunächst durch eine jodometrische Titration den Gesamtgehalt an schwefliger Säure ermittelt und dann durch eine azidimetrische Titration mit einer Natronlauge bekannten Gehalts unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator die Menge der schwefligen Säure feststellt, die in „halbfreier“ oder „freier“ Form vorliegt, d. h. als Bisulfit oder noch darüber hinaus als in der Lauge gelöstes Schwefeldioxyd. Gegen diese Art der Bestimmung können zwei wesentliche Einwände erhoben werden: Erstens kann die gleichzeitige Verwendung zweier maßanalytischer Methoden, die auf so grundsätzlich verschiedenen Grundlagen beruhen wie die jodometrische und die azidimetrische Bestimmung der schwefligen Säure, leicht zu fehlerhaften Resultaten führen, und zweitens ist die Titration der freien und halbfreien schwefligen Säure mit Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bereits von Kedesdy²⁾ und Sander³⁾ als fehlerhaft erkannt worden. Der Farbenumschlag ist sehr unscharf und erfolgt häufig schon nach Zusatz einer geringeren Natronlauge menge, als zur Bildung des neutralen Sulfits erforderlich ist; die Analysenergebnisse sind demnach nur innerhalb verhältnismäßig weiter Fehlgrenzen reproduzierbar.

Im folgenden wird nun eine neue Methode beschrieben, die es erlaubt, in einer einzigen konduktometrischen Titration 1. den Gesamtgehalt an schwefliger Säure, 2. den Gehalt an freier und halbfreier schwefliger Säure und 3. den Calciumgehalt einer technischen Sulfite-lauge zu ermitteln. Die Methode hat weiter den Vorzug, daß sie auf die Verwendung von Farbindikatoren verzichtet, so daß die bekannten Schwierigkeiten für die Endpunktserkennung bei der Titration trüber und gefärbter technischer Brühen und Laugen vermieden werden.

1. Die Grundlagen des Verfahrens.

Die Sulfite-lauge wird zunächst nach Kedesdy⁴⁾ und Sander⁵⁾ mit einem Überschuß von neutralem Wasserstoffsuperoxyd versetzt; dadurch werden die Sulfitionen zu Sulfationen oxydiert, und zwar geht das in der Lösung enthaltene Calciumbisulfit nach der Gleichung:



in äquimolekulare Mengen von Calciumsulfat und Schwefelsäure über, während die in der Lauge befindliche, freie schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert wird:



Die Menge der nach der Oxydation in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionen ist also ein Maß für den

¹⁾ Lunge-Berl., Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden, Berlin, 1921, I. Bd., S. 769.

²⁾ E. Kedesdy, Chem.-Ztg. 38, 601 [1914].

³⁾ A. Sander, ebenda, 38, 1057 [1914].

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ loc. cit.

Gehalt an freier und halbfreier schwefliger Säure, die Konzentration der Sulfationen ist identisch mit dem Gesamtgehalt der ursprünglichen Lauge an schwefliger Säure.

Beide Konzentrationen, sowohl die der Wasserstoffionen wie die der Sulfationen, können in einer einzigen Bestimmung ermittelt werden durch konduktometrische Titration mit einer Barytlauge bekannten Gehalts. Beobachtet man nämlich unter den unten beschriebenen Bedingungen die Leitfähigkeitsänderungen, die die zuvor oxydierte Sulfite-lauge jeweils erfährt, wenn ihr steigende Mengen einer eingestellten Barytlauge hinzugesetzt werden, und zeichnet man die gemessenen Leitfähigkeitswerte in Abhängigkeit von der hinzugesetzten Menge der Reagenslösung in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so erhält man einen Kurvenzug, der sich aus drei einander schneidenden geradlinigen Abschnitten zusammensetzt. (Abb. 1, Kurve III.)

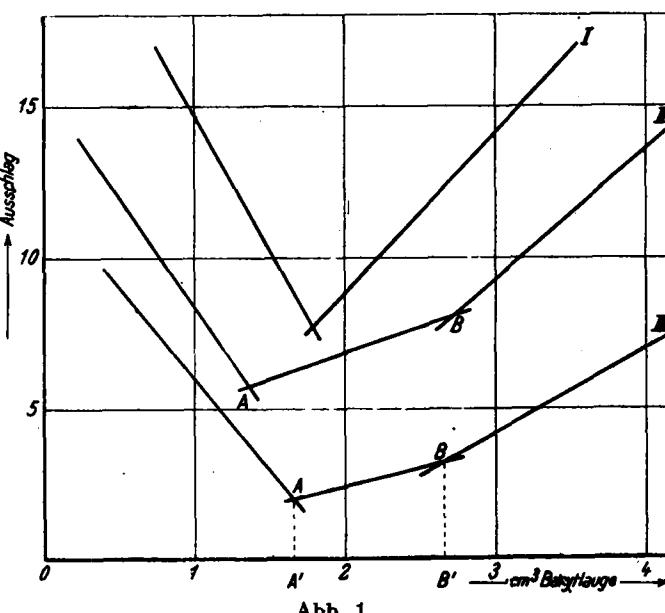
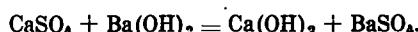


Abb. 1.

Der erste, steil abfallende Abschnitt der Kurve entspricht im wesentlichen der starken Leitfähigkeitsverringerung, die die titrierte Lösung infolge der Neutralisation der freien Wasserstoffionen durch die Hydroxylionen der hinzugesetzten Barytlauge erfährt. Gleichzeitig wird eine den hinzukommenden Bariumionen entsprechende Menge der Sulfationen als Bariumsulfat gefällt. Vom Punkte A an bis zum Punkte B beobachtet man ein ganz schwaches Ansteigen der Leitfähigkeit. Die Neutralisation ist beendet, das nunmehr noch in der Lösung vorhandene Calciumsulfat wird durch die hinzugesetzte Barytlauge in Calciumhydroxyd umgewandelt:



Gleichzeitig fällt Bariumsulfat aus. Im Punkte B ist diese Reaktion beendet; das letzte Kurvenstück zeigt

den Überschuß hinzugesetzter Barytlauge an, es steigt wegen des Hinzukommens von Bariumionen und gut-leitenden Hydroxylionen stärker an.

Projiziert man die beiden Schnittpunkte A und B als A' und B' auf die Abszissenachse, so erhält man in dem der Strecke OB' entsprechenden Barytlaugeverbrauch ein direktes Maß für den Gesamtgehalt der ursprünglichen Lösung an schwefliger Säure. Der Barytlaugeverbrauch bis zum ersten Schnittpunkt, dargestellt durch die Strecke OA', ist der in der ursprünglichen Lösung vorhandenen freien und halbfreien schwefligen Säure äquivalent. Die Differenz der den Schnittpunkten A und B entsprechenden Barytlaugemengen, dargestellt durch die Strecke A'B', lässt die Konzentration des in der Lösung ursprünglich vorhandenen Calciumbisulfits berechnen, und die doppelte Differenz dieses Betrages von der bis zum ersten Schnittpunkt A verbrauchten Menge der Barytlauge, dargestellt durch die Strecke (OB'—2A'B'), ist der in der Lösung ursprünglich vorhandenen freien schwefligen Säure äquivalent.

2. Die Apparatur und die Arbeitsweise.

Für die Leitfähigkeitsmessungen benutzten wir die Apparaturen und Methoden der visuellen Leitfähigkeitstitration, wie wir sie in früheren Abhandlungen bereits mehrfach⁶⁾ beschrieben haben, und zwar arbeiteten wir bei den im folgenden besprochenen Versuchen ausschließlich mit der sehr zuverlässigen Apparatur mit Synchrongleichrichtung.

Sämtliche Titrationen wurden in siedender Lösung durchgeführt, wie wir es ebenfalls vor kurzem⁷⁾, hauptsächlich am Beispiel der Sulfatfällung, ausführlich beschrieben haben. Bei gewöhnlicher Temperatur wird bei den hier in Frage kommenden Fällungsvorgängen die Einstellung des endgültigen Leitfähigkeitswertes erst

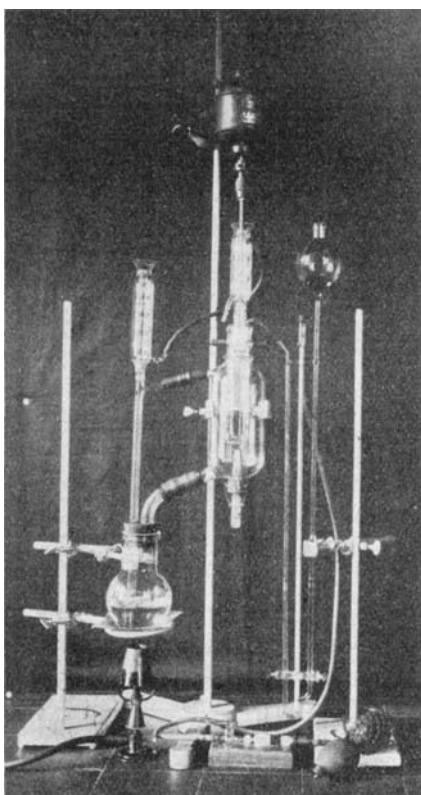


Abb. 2.

nach längerer Zeit erreicht, während die Leitfähigkeit siedender Lösungen in längstens 3 min nach Zusatz der Reagenslösungen konstant ist.

Die von uns für die konduktometrische Titration siedender Lösungen benutzte Apparatur zeigt Abb. 2.

⁶⁾ G. Jander u. O. Pfundt, Die chem. Analyse, Bd. 26: Die visuelle Leitfähigkeitstitration, Stuttgart 1929. Ztschr. Elektrochem. 35, 206 [1929]. Sämtliche für die Leitfähigkeitstitrationen mit visueller Beobachtung notwendigen Apparate und Apparateile werden von der Firma Gebr. Ruhstrat, Göttingen, hergestellt und können vollständig oder auch einzeln von ihr bezogen werden.

⁷⁾ G. Jander, O. Pfundt u. H. Schorstein, Ztschr. angew. Chem. 43, 507 [1930].

Sie ist aus der in der letztgenannten Veröffentlichung skizzierten Versuchsanordnung durch folgende Verbesserungen entwickelt worden:

1. Der Rundkolben, der den das Leitfähigkeitsgefäß umgebenden weiten Dampfmantel mit Wasserdampf versorgt, befindet sich nicht mehr direkt unter dem Dampfmantel und dem Leitfähigkeitsgefäß, sondern seitlich davon.

2. Dadurch wurde es möglich, vom Boden des Leitfähigkeitsgefäßes aus ein während der Titration durch einen guten Schliffkonus verschlossenes Abflußrohr durch den umgebenden Dampfmantel hindurch nach außen zu führen (Abb. 3). Durch zwei Federn aus Stahldraht wird das Rohr verschließende Konus festgehalten. Nach der Titration lässt sich das Leitfähigkeitsgefäß durch Herunterziehen des Verschlußkonus unter Anspannen der Federn entleeren und ausspülen. Diese Anordnung erlaubt eine sehr bequeme Neufüllung des Leitfähigkeitsgefäßes durch den darüber angebrachten Rückflußkühler; hierzu brauchen die einzelnen Apparateile nicht mehr, wie früher, nach beendeter Titration auseinandergezogen werden, sondern sie bleiben zusammen; dadurch wird eine nicht unerhebliche Zeiterparnis erreicht. Der Rückflußkühler ist nicht mehr durch einen Gummistopfen, sondern durch einen Glasschliff mit dem Leitfähigkeitsgefäß verbunden. Die Anordnung der Elektroden und die Art ihrer Verbindung mit der Meßapparatur sind nicht geändert worden, auch wird der für konduktometrische Fällungstitrationen in siedenden Lösungen unentbehrliche Rührer wie früher durch das Küllerrohr in das Leitfähigkeitsgefäß eingeführt.

3. Als Bürette verwenden wir eine nach Art der Gay-Lussac'schen Büretten umgestaltete, 5 cm³ fassende Mikrobürette, die durch ein kurzes Schlauchstück mit einem seitlich in das Leitfähigkeitsgefäß führende Capillarrohr verbunden wird (Abb. 2 und 3). Die Reagenslösung wird mit einem durch einen Schlauch mit der Bürette verbundenen Gummiball in das Leitfähigkeitsgefäß hinübergedrückt. Um in der Bürette je nach Bedarf normalen Druck oder Überdruck herstellen zu können, ist noch ein auf ein Holzbrettchen montierter Dreieghahn eingeschaltet worden; außerdem passiert die durch den Gummiball

in die Bürette gedrückte Luft ein Röhrchen mit Natronkalk.

Der Hauptvorteil dieser Überdruckbürette gegenüber einer auf das Leitfähigkeitsgefäß aufgesetzten Bürette besteht darin, daß eine allzu große Höhenausdehnung der Apparatur vermieden wird. Dadurch wird das Ablesen der Bürette erleichtert.

3. Die Durchführung der Versuche.

a) Die Titration der freien schwefligen Säure.

Zunächst wurde die Möglichkeit der konduktometrischen Bestimmung der freien schwefligen Säure geprüft. Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in reines destilliertes Wasser bereiteten wir uns eine frische Lösung, deren Gehalt wir unter Anlehnung an die

Vorschriften von Kedesdy⁸⁾ und Sander⁹⁾ folgendermaßen ermittelten: Die schweflige Säure wurde aus einer Bürette in einen zuvor mit 2 bis 3 cm³ analysenreinen, säurefreien (!) Merck-schen Perhydrols beschickten Erlenmeyerkolben gegeben; wodurch die Sulfitionen zu Sulfationen oxydiert wurden. Nach etwa 5 Minuten wurde die Lösung verdünnt und unter Verwendung von Methylrot als Indikator mit n-0,1036 Natronlauge titriert. Der Umschlagspunkt war deutlich zu erkennen, und die erhaltenen Werte scharf reproduzierbar. Bei Verwendung von Methylorange waren die Ergebnisse weniger gut.

Die so bestimmte schweflige Säure wurde dann in folgender Weise mit einer n-0,162 Barytlauge konduktometrisch titriert (Abb. 1, Kurve I). Eine abgemessene Menge wurde, wie zuvor, in einen Überschuß (1–2 cm³) reinen säurefreien Wasserstoffsuperoxyds (30%) hineingegeben, die Lösung verdünnt, und nach einem Warten eine platierte Platinblechspirale hineingebracht, um die Hauptmenge des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds zu zerstören. Dieser Prozeß wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbad beschleunigt. Wenn, nach etwa 15 Minuten, die Sauerstoffentwicklung an dem Platinblech nur noch langsam vonstatten ging, wurde die Lösung durch den Kühler in das Leitfähigkeitsgefäß hinübergespült. Um die Leitfähigkeitsänderungen während der Titration nicht allzu groß werden zu lassen, wurde außerdem ein an der Reaktion unbeteiligter neutraler Elektrolyt hinzugefügt; wir verwendeten stets 5 cm³ einer ungefähr einnormalen Natriumperchloratlösung. Das Gesamtvolumen der im Leitfähigkeitsgefäß befindlichen Lösung soll etwa 50–60 cm³ nicht überschreiten.

Etwa 10–15 Minuten, nachdem das Wasser, das den zur Heizung des Leitfähigkeitsgefäßes dienenden Wasserdampf liefert, zum Sieden gebracht wurde, ist die Temperatur konstant und damit die endgültige Leitfähigkeit der zu titrierenden Lösung erreicht, erkennbar an der Konstanz des Galvanometerausschlags. Die Titration kann also beginnen. An dieser Stelle muß jedoch darauf aufmerksam gemacht werden, daß ein gleichmäßiger und kräftiger Dampfstrom ebenso wie ein regelmäßiges Rühren der Lösung wichtige Voraussetzungen für das Gelingen einer konduktometrischen Fällungstitration bedeuten.

Wir arbeiteten mit einer mittleren Empfindlichkeit der Meßapparatur und nahmen die endgültige Ablesung der Galvanometerausschläge jedesmal 3 Minuten nach Hinzugabe der Barytlauge vor. Die folgende Tabelle zeigt die Richtigkeit, Proportionalität und Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte.

Tabelle 1.

Vorgelegte cm ³ H ₂ SO ₃ -Lösung	Verbrauchte cm ³ Ba(OH) ₂ -Lösung	Berechnet
5,0	1,79	1,79
5,05	1,81	1,806
10,0	3,59	3,58
10,0	3,58	3,58

Wie bereits früher¹⁰⁾ mitgeteilt, werden bei der konduktometrischen Titration einer Sulfatlösung mit Bariumionen nur dann richtige Werte erhalten, wenn die Lösung neutral oder nur ganz schwach sauer reagiert. Hier titrieren wir eine verdünnte Schwefelsäure mit Baryt-

⁸⁾ loc. cit.⁹⁾ loc. cit.¹⁰⁾ G. Jander, O. Pfundt u. H. Schorstein, loc. cit.

lauge; es herrschen also erst in der Nähe des Äquivalenzpunktes die für die richtige Ermittlung des Sulfatgehaltes günstigsten Bedingungen. Man muß also nach Einzeichnen der einzelnen Galvanometerablesungen in das Diagramm die die einzelnen Punkte verbindende Gerade so hindurchlegen, daß die letzten Ablesungen vor dem Schnittpunkt besonders berücksichtigt werden. Die ersten Punkte liegen dann unterhalb der so gezogenen Geraden. Um Zeit zu sparen, gibt man zweckmäßig bei Beginn der Titration eine Barytlaugemenge in das Leitfähigkeitsgefäß, die genügt, um die Azidität der Lösung gleich von vornherein in dem gewünschten Maße zu verringern.

b) Die Titration einer Calciumbisulfatlösung.

In eine frisch bereitete Schwefeldioxydlösung wurde festes Calciumsulfat im Überschuß eingetragen und die Lösung einige Tage lang in einem verschlossenen Kolben stehengelassen. Darauf wurde die überstehende Lösung abgegossen und derart verdünnt, daß eine etwa n₁₀₀ Calciumbisulfatlösung resultierte. Die genaue Gehaltsbestimmung erfolgte wieder durch Titration mit n-0,1036 Natronlauge unter Verwendung von Methylrot als Indikator nach vorangegangener Oxydation mit Perhydrol. Die Lösung war n-0,00835 an Calciumbisulfat.

Die konduktometrische Titration dieser Lösung wurde in derselben Weise durchgeführt, wie sie im vorigen Abschnitt für die freie schweflige Säure beschrieben worden ist. Auch hier wurden 5 cm³ einer etwa n₁ Natriumperchloratlösung hinzugegeben, sowie jedesmal nach Zugabe der Reagenslösung 3 Minuten lang gewartet, ehe der Galvanometerausschlag abgelesen wurde. Die Kurve II der Abb. 1 zeigt den hier beobachteten Titrationsverlauf; sie setzt sich aus drei geradlinigen Abschnitten zusammen, die sich in zwei Punkten schneiden, deren erster genau die Hälfte des im zweiten Schnittpunkt abzulesenden Gesamtverbrauchs an Barytlauge angibt: Gemäß der Gleichung



sind äquimolekulare Mengen von freier Schwefelsäure (erster Schnittpunkt A) und Calciumsulfat (zweiter Schnittpunkt B) entstanden. Tabelle 2 läßt die Brauchbarkeit der Bestimmungsmethode erkennen.

Tabelle 2.

Vorgelegte cm ³ Ca(HSO ₃) ₂ -Lösung	Verbrauchte cm ³ Ba(OH) ₂ -Lösung bis zum Schnittpunkt A		Berechnet für den Schnittpunkt A
	A	B	
20	1,09	2,18	1,093
20	1,10	2,19	1,093
25	1,365	2,73	1,365
25	1,365	2,73	1,365

c) Titration einer Calciumbisulfatlösung, die freie schweflige Säure enthält.

Um zu zeigen, daß ein steigender Gehalt an freier schwefliger Säure im Titrationsverlauf einer Calciumbisulfatlösung dadurch zum Ausdruck kommt, daß sich der erste, der Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung proportionale Kurvenabschnitt entsprechend verlängert, wurden in einer letzten Versuchsreihe je 10 cm³ einer n-0,0159 Calciumbisulfatlösung mit nacheinander 0, 1, 2, 3 . . . cm³ einer n-0,055 schwefligen

Säure versetzt und in der beschriebenen Weise konduktometrisch titriert. Wie Tabelle 3 zeigt, entspricht die Lage der Schnittpunkte A und B völlig der Menge und dem Gehalt der verwendeten Lösungen.

Tabelle 3.

Titration von 10 cm³ n-0,0159 Calciumbisulfatlösung mit n-0,162 Barytlauge:

Vorgelegte Menge H ₂ SO ₃ - Lösung	Verbrauchte Menge Barytlauge		OA'-A'B'	OA'-A'B'
	OA'	OB'		
0	0,98	1,96	0,98	0
1	1,33	2,31	0,98	0,35
2	1,66	2,64	0,98	0,68
3	2,00	2,98	0,98	1,02
4	2,34	3,32	0,98	1,36
4,75	2,60	3,58	0,98	1,62

Die im Punkt B abzulesende Barytlaugemenge — Strecke OB' — gibt den Gesamtgehalt der Lösung an Sulfitionen wieder. Die Lage des ersten Schnittpunktes A — Strecke OA' —, gibt die der freien und halbfreien schwefeligen Säure äquivalente Barytlaugemenge an. Die Differenz beider Mengen, dargestellt durch die Strecke A'B', lässt den als neutrales Calciumsulfat vorliegenden Anteil des Gesamtschwefeldioxydgehalts und damit auch die Konzentration des ursprünglich in der Lösung vorhandenen Calciumbisulfits berechnen. Durch Subtraktion dieses durch die Strecke A'B' dargestellten Differenzbetrages von der dem Gehalt an freier und halbfreier schwefeliger Säure entsprechenden, durch die Strecke OA' dargestellten Barytlaugemenge erhält man den der freien schwefeligen Säure äquivalenten Barytlaugeverbrauch. [A. 134.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Internationaler Kongress der Leder-Industrie-Chemiker.

Basel, 13. bis 18. September 1931.

Das erstmal tagten die beiden, seit dem Krieg getrennten großen europäischen Vereine, der Internationale Verein der Leder-Industrie-Chemiker (IVLIC.; Präsident Prof. Bergmann, Dresden) und die International Society of Leather Trades Chemists (ISLTC.; Präsident Thuaau, Paris) gemeinschaftlich. Der Kongress fand unter der Leitung von Dr. A. Gansser, des Präsidenten des Vereins Schweizerischer Leder-Industrie-Chemiker, der sich um die internationale Zusammenarbeit sehr verdient gemacht hat, statt und war von etwa 300 Teilnehmer besucht. Es wurde beschlossen, von nun an stets die alle 2 Jahre stattfindenden Tagungen der beiden Verbände gemeinsam abzuhalten. Für 1933 wurde eine noch zu bezeichnende Stadt in Holland als Versammlungsort in Aussicht genommen.

Eine Hauptaufgabe des Kongresses bildeten die Verhandlungen von 7 „paneuropäischen Kommissionen“ (für Gerbstoff-Analyse, Leder-Analyse, Beizmittel, Öle und Fette, Gerbstoffe, Musterziehung, Rohhaut und Häuteschäden), zu denen der IVLIC. und die ISLTC. je einen Generalberichterstatter ernannt hatten. Die keineswegs abschließenden Ergebnisse der im Interesse des internationalen Handels sich als unumgänglich notwendig erweisenden Besprechungen wurden dem Plenum der Vereine mitgeteilt. In Anbetracht der beschränkten Zeit tagten einzelne Kommissionen gleichzeitig nebeneinander. Dies bewährte sich nicht, da durch dieses Verfahren Kommissionsmitglieder, deren Interesse nicht auf die Verhandlungen einer Kommission beschränkt waren, daran verhindert wurden, an verschiedenen Sitzungen teilzunehmen. Bei der nächsten Tagung soll durch weitergehende Vorbereitungen innerhalb der Kommissionen ermöglicht werden, die entscheidenden Hauptsitzungen hintereinander zu legen. Auch bezüglich der Vorträge litt der Kongress an Überfülle, wodurch eine starke Einschränkung der Diskussionen notwendig wurde.

An dem Kongress nahm auch das Standing Committee der Internationalen Gerbervereinigung mit 11 Ländern und 50 Delegierten teil. Über die Verhandlungen dieses internationalen Gerberrates, der ausdrücklich die Bedeutung moderner chemischer Forschung, insbesondere zur Verhinderung von Häuteschäden, anerkannte, ist zu erwähnen:

Bezüglich des bisher nach Flächen m aß verkauften Leders haben verschiedene Regierungen im Verordnungswege bestimmt, in metrischer Einheit anstatt Quadratfuß zu messen. Die Konferenz vertrat die Ansicht, daß es für die Lederindustrie ernsthafteste Schwierigkeiten mit sich bringen würde, wenn einzelne Länder den Versuch machen sollten, eine Änderung der handelsüblichen Ledermessung einzuführen, bevor eine solche Änderung allgemein beschlossen sei. Wegen des brennenden Problems der Dasselgeschäden wurde vereinbart, die Regierungen der Länder aufzufordern, unverzügliche Maßnahmen zur vollsten Beseitigung der Dassel-

fliege zu ergreifen, da nunmehr genügend erprobte Mittel zur Verfügung stünden. Auch der beträchtlichen Zunahme grindiger Häute ist mehr Beachtung zu widmen. Hinsichtlich der noch immer den größten Umfang besitzenden Stacheldrahtschäden wurde auf eine neue Drahtart aufmerksam gemacht, die, ohne die Häute am lebenden Vieh zu verletzen, ebenso wirksam, aber nicht höher im Preis als Stacheldraht ist. —

Es wurden folgende Vorträge gehalten:

P. Karrer, Zürich: „Die Heterogenität der Naturstoffe.“

Beim Beginn des Studiums der organischen Naturstoffe, so der Gerbstoffe, Pflanzenfarbstoffe, von Kautschuk und Eiweiß konstruierte man für sie unwillkürlich eine gewisse Einfachheit und Einheitlichkeit, um vor der unendlichen Schwierigkeit der Aufklärung ihrer Zusammensetzung nicht mutlos zu werden. Die Forschungen der letzten Jahre haben zur Erkenntnis geführt, daß Naturstoffe, welche man bisher als einheitlich ansah, in Wirklichkeit Mischungen sehr schwer trennbarer, nahe verwandter Substanzen, von Isomeren und Homologen sind. So gelang es durch fraktionierte Fällung von türkischem und chinesischem Tannin mit Tonerde Fraktionen herzustellen, die sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften weitgehend unterscheiden. Bei den blauen und roten Blütenfarbstoffen, den Anthocyannen, wurde gezeigt, daß in den kristallisierten Pigmenten meistens Mischungen oder Mischkristalle sehr schwer trennbarer, verwandter Farbstoffe vorliegen. Es sind Mischungen bestimmter Grundtypen. Auch das schön kristallisierende Carotin, das jetzt in der Vitaminforschung eine Rolle spielt, erwies sich als eine Mischung von Isomeren. Besonders für die Proteine gilt es, daß die lebende Zelle fast unentwirrbare Komponentensysteme produziert, deren Fraktionen durch Betätigung von Restvalenzen besonders schwer abzusondern sind. S. P. L. Sörensen hat neuerdings auf diese Verhältnisse bei den Eiweißstoffen hingewiesen, und es sollte eine Hauptaufgabe der auf den genannten Gebieten arbeitenden Forscher sein, sich dem Problem der Reindarstellung der Naturprodukte zu widmen. —

L. Meunier, Lyon: „Luftoxydation verdünnter Schwefel-natriumlösungen.“

Gerbereien, Viscose-, Schwefelfarbstoff-Fabriken, Färbereien entsenden große Mengen von Schwefelnatrium in die Vorfluter. Es wurden Versuche angestellt, vor allem den Schwefelwasserstoff durch Luft-Sauerstoff oxydativ zu beseitigen. Einfaches Durchröhren mit Luft bei 30 bis 35°, wobei die Kohlensäure der Luft beim pH-Wert von 3 günstig wirkt, liefert bereits gute Resultate. Außerordentlich wirksam ist die Verwendung eines Mischkatalysators von Nickelsulfat und Manganchlorür. Bei stärkeren Schwefelnatrium-Lösungen empfiehlt sich außerdem ein Zusatz von 3,5 g Schwefelsäure pro Liter. —

E. Stiasny, Darmstadt: „Die Zusammensetzung und Eigenschaften von Chromgerbextrakten.“

Wenn Chromsulfatbrühen zur Trockne eingedampft werden, so entstehen anionische Hydroxo-Sulfato-Chrom-Komplexe, die mehr oder weniger stark gegen Ammoniak maskiert sind, mit BaCl₂ grüne Fällungen von Barium-Chromaten