

Über technische Thionatchemie.

3. Mitteilung*).

Verarbeitung des Ammoniumthiosulfates zu Ammonsulfat und Ammonsulfat-Ammonphosphatgemischen.

Von Dr. CHRISTIAN J. HANSEN, Essen-Stadtwald.

(Unter Mitarbeit von Dr. Georg Hiller, Dr.-Ing. Karl Voituret und Dr.-Ing. Rudolf Zünckel.)

(Eingeg. 14. Juni 1932.)

1. Einleitung.

Die Einwirkung von Säuren auf Ammoniumthiosulfat, das Endprodukt des Waschvorganges bei allen Thionatgasreinigungsverfahren, verläuft je nach Art und Stärke der Säure, dem Mengenverhältnis von Thiosulfat zur Säure und den Umsetzungsbedingungen verschieden.

Die Thioschwefelsäure besitzt nach Jellinek¹⁾ etwa die Stärke der Schwefelsäure und soll nach der Gleichung



in Schwefel und schweflige Säure zerfallen, so daß für die Zersetzung ihrer Salze mit starken Säuren dann die Gleichung gilt:

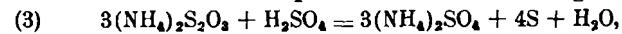


doch ist es nicht möglich, durch Ausblasen mit Luft die gesamte Menge des hiernach zu erwartenden Schwefeldioxydes nachzuweisen. Raschig²⁾ fand so etwa 90%.

Dagegen tritt nur eine geringe oder keine Schwefelabscheidung ein beim Einleiten von Schwefeldioxyd³⁾ oder beim Zugeben kleiner Mengen Thiosulfatlösung zu viel starker Salzsäure⁴⁾. Wird dagegen eine Thiosulfatlösung, die etwas arsenige Säure enthält, mit Salzsäure versetzt, so entsteht in großer Menge Pentathionat⁵⁾.

Bei der Zugabe von Säuren, insbesondere schwefliger Säure, färbt sich die Lösung mehr oder weniger stark gelb unter Bildung eines komplexen Thiosulfat-SO₂-Ions⁶⁾. Die Gelbfärbung verschwindet beim längerem Stehen unter Bildung von Polythionaten, insbesondere von Tri- und Tetraethylionat.

Nach dem Verfahren der AGFA⁶⁾ wird Thiosulfat mit Schwefelsäure entsprechend der Gleichung:



erwärmst, wobei kein SO₂ entsteht⁷⁾. Unter Verzicht auf eine genaue Darstellung der Umsetzung in allen Zwischenstufen soll angenommen werden, daß zunächst aus 1 Mol Thiosulfat mit 1 Mol Schwefelsäure 1 Mol SO₂ entsteht, das den dritten Teil des übrigen Thiosulfates in Polythionat überführt, das sich mit dem Rest des Thiosulfates in Sulfat und Schwefel verwandelt.

Foerster und Vogel⁸⁾ haben festgestellt, daß die mit SO₂ versetzten gelben Lösungen von Thiosulfaten molare Additionsverbindungen enthalten, von denen das Kalium- und Rubidiumsalz der Formel Me₂S₂O₃ : SO₂ in festem Zustande dargestellt werden konnten. Unabhängig hiervon war der Verfasser bei Ammonium- und Natriumthiosulfatlösungen, aus denen sich die entsprechenden Salze in

* 2. Mitteilung vgl. diese Ztschr. 45, 581 [1932].

¹⁾ Jellinek, Ztschr. phys. Chem. 76, 257 [1911].

²⁾ Raschig, Stickstoff- u. Schwefelstudien, Leipzig 1924, S. 281.

³⁾ Foerster u. Vogel, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 155, 161 [1926].

⁴⁾ Gil u. Beato, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2262 [1925].

⁵⁾ Raschig, a. a. O., S. 275.

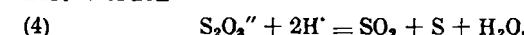
⁶⁾ D. R. P. 295 859.

⁷⁾ Vgl. D. R. P. 415 587 der Gesellschaft für Kohletechnik (Giuud u. Mitarb.).

⁸⁾ Foerster und Vogel, a. a. O. Foerster und Centner, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 157, 157 [1926].

fester Form nicht abscheiden lassen, zu der gleichen Feststellung gekommen, da beim schnellen Einleiten in konzentriertere Lösungen je Mol Thiosulfat ziemlich genau 1 Mol SO₂ aufgenommen wird und sich analytisch bis zu 95% der angewandten Menge an Thiosulfat und Schwefeldioxyd jodometrisch nachweisen lassen. Da einerseits sich das SO₂ aus solchen Lösungen durch Stickstoff nur in kleinerer Menge ausblasen läßt, andererseits die Löslichkeit des SO₂ in der konzentrierten Salzlösung viel größer ist als in anderen, dazu mehr SO₂ aufgenommen wird, als dem Lösungswasser entspricht, muß eine Verbindung zwischen SO₂ und Thiosulfat im Molverhältnis 1 : 1 vorliegen. Das SO₂ ist an das Thiosulfation gebunden, da die Zusammensetzung unabhängig vom Kation ist.

Die Fähigkeit des Thiosulfations, mit SO₂ eine Verbindung einzugehen, beeinflußt die Vorgänge bei der Säureeinwirkung wesentlich, worauf bereits Foerster und Vogel hinweisen, indem beim Eintreten des Vorganges nach Gleichung 1 bzw. 2 ein Teil der entstehenden schwefligen Säure mit noch unverändertem Thiosulfation zusammentritt, so daß der vollständige Zerfall desselben verhindert wird. Ohne auf die einzelnen Zwischenstufen einzugehen, kann somit der Zerfall des Thiosulfations durch Einwirkung von H⁺-Ionen folgendermaßen formuliert werden:



wobei der Zustand der rechten Seite der Gleichung aus den erwähnten Gründen nicht ohne weiteres ganz erreicht wird. Infolgedessen beobachtet man immer bei derartigen Lösungen eine mehr oder weniger deutliche Gelbfärbung. Zugleich gibt diese Erscheinung die Erklärung für das komplizierte Verhalten der Thiosulfate beim Zersetzen mit Säuren.

II. Technische Herstellung von Ammonsulfat aus Ammoniumthiosulfat und schwefliger Säure.

Die Höchstkonzentration der zu verarbeitenden Ammoniumthiosulfatlösung ist durch die Löslichkeit des daraus zu erzeugenden Ammoniumsulfates gegeben. Sie darf etwa 50% nicht übersteigen, da eine solche Lösung eine etwa 45%ige Ammonsulfatlösung ergibt und dessen Löslichkeit zwischen 20 und 100° 43 bis 51% beträgt. Die Thiosulfatlösung erfordert für ihre Überführung in Sulfat die Zufuhr von 1 Mol SO₂ auf 2 Mol Thiosulfat bzw. einen kleinen Überschuß darüber hinaus. Die Zuführung dieser Menge SO₂ kann ohne Schwierigkeit durch Behandeln mit einem schweflige-säurehaltigen Gas von 5% und darüber erfolgen. Hierbei nimmt die Thiosulfatlösung allerdings mit zunehmender Anreicherung an SO₂ besonders gegen Ende der Behandlung nicht mehr alles SO₂ aus dem Gase auf, so daß die Behandlung mit schwefliger Säure an sich in mehreren aufeinanderfolgenden Stufen vorgenommen werden muß, falls nicht bei der praktischen Durchführung der verschiedenen Thionatverfahren andere Möglichkeiten bestehen, den nicht aufgenommenen Anteil der schwefligen Säure zu binden.

Schwierigkeiten treten erst bei der Weiterbehandlung der mit SO₂ angereicherten Flüssigkeit auf, und zwar

vor allem beim Arbeiten mit größeren Flüssigkeitsmengen. Sie werden verursacht durch die ihrem genauen Betrage nach nicht bekannten Wärmetonungen, die einerseits bei der Polythionatbildung aus Thiosulfat und schwefliger Säure, andererseits bei der Umsetzung des Thiosulfates mit Polythionat zu Sulfat und Schwefel auftreten. Sie sind so erheblich, daß sich vor allem konzentriertere Lösungen, wenn sie eine Temperatur von etwa 40 bis 50° erreichen, von selbst zersetzen, wobei Temperaturen von etwa 100° erreicht werden können. Betriebstechnisch ist dies Verhalten sehr unangenehm wegen der Ausstoßung großer SO₂-Mengen und der Abscheidung von viel feinverteiltem Schwefel. Auf diese Weise entsteht eine durch Pumpen nicht mehr förderbare steife Schwefelpaste. Auf 1 Mol Sulfat entstehen hierbei 1,33 at S, also auf 132 Teile Sulfat 42,5 Teile feinverteilten Schwefels, die die Masse vollkommen verfestigen. Man muß daher von vornherein durch Kühlen dafür Sorge tragen, daß die Temperatur der Lösung möglichst nicht 30° übersteigt.

Diese Erscheinung zeigt, wie schwierig es ist, aus einer konzentrierten Thiosulfatlösung mit schwefliger Säure größere Mengen Polythionatlösung zu erzeugen. Hält man die Temperatur der Lösung niedrig, so geht die Umsetzung des Thiosulfates in Polythionat zu langsam vor sich; erhöht man sie, dann besteht die Gefahr, daß die Umsetzung zu weit geht.

Der von Raschig⁹⁾ zur Beschleunigung dieser Umsetzung empfohlene Zusatz von arseniger Säure ist daher nicht brauchbar, da er die Gefahr, die damit an sich schon verbunden ist, nur noch erhöht.

Im vorliegenden Falle ist es aber nicht erforderlich, die Polythionatbildung außerhalb des Umsetzungsaufkavern vorzunehmen, sondern man kann ohne weiteres die genügend an schwefliger Säure angereicherte Thiosulfatlösung unmittelbar in die Autoklaven einführen, in denen sich dann beim Aufheizen die Polythionat- und Sulfatbildung neben- bzw. nacheinander vollzieht. Zugleich wird dann die gesamte Reaktionswärme zur Unterstützung des Aufheizvorganges ausgenutzt. Irgendwelche Gefahren bietet diese Arbeitsweise nicht, wie Tausende von Einzelumsetzungen bis zu 25 m³ Flüssigkeitsmenge immer wieder gezeigt haben. Diese Feststellungen stehen im Gegensatz zu der von verschiedenen Seiten¹⁰⁾ aufgestellten Behauptung, daß diese Umsetzungen wegen der dabei auftretenden positiven Reaktionswärme explosionsartig verliefen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse dagegen bei der Überführung von Bisulfit- oder Sulfit-Bisulfitlösungen in Sulfat und Schwefel durch Erhitzen unter Druck. Während im Falle der Umsetzung von Thiosulfat mit Polythionat die Reaktion bereits bei gewöhnlicher Temperatur beginnt und die Reaktionswärme den Aufheizvorgang unterstützt, beginnt bei der Umsetzung von Bisulfiten usw. die Reaktion erst bei etwa 150 bis 160°. Die Lösung enthält also dann bereits die ganze bis hier zugeführte fühlbare Wärme, zu der sich dann die Umsetzungswärme addiert, so daß hier ganz erhebliche weitere Temperatursteigerungen auftreten. Da die Umsetzung dann in ganz kurzer Zeit vollendet ist und die Erwärmung der Lösung durch die Reaktionswärme und damit die Drucksteigerungen schlagartig erfolgen, erklärt sich das verschiedene Verhalten der beiden Umsetzungen.

Im Grunde beginnen die Schwierigkeiten im vorliegenden Falle bereits bei der Behandlung der Thiosulfatl-

⁹⁾ Raschig, Ztschr. angew. Chem. 33, 260 [1920].

¹⁰⁾ Z. B. Harnist, Engl. Pat. 250 990.

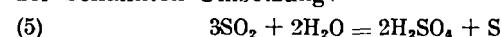
lösung mit schwefliger Säure. Auch hier können bereits die gleichen Erscheinungen wie beim Aufspeichern mit SO₂ angereicherter Thiosulfatlösungen eintreten, wenn die Temperatur des SO₂-haltigen Gases und der Lösung über 40° steigt, da sich dann bereits erhebliche Mengen Schwefel abscheiden, die betriebliche Störungen hervorrufen können.

Die Umsetzung von Gemischen aus Thiosulfatlösungen mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure bietet keinerlei Schwierigkeiten. Erstere Methode ist technisch bereits kurz nach dem Kriege im größten Maßstabe durchgeführt worden.

Als Umsetzungstemperatur wählt man zweckmäßig in jedem Falle mindestens 130° oder besser noch etwa 150°, wenn nicht die Anwesenheit von Rhodiammonium an sich höhere Temperaturen bedingt (siehe vorige Mitteilung). Man erhält dann unmittelbar verhältnismäßig reinen geschmolzenen Schwefel mit einem Gehalt von fast 100% S. Obwohl bei diesen Temperaturen die Umsetzungen verhältnismäßig schnell genügend weit fortgeschritten sind, dauert eine Operation bei größeren Einheiten immerhin eine nicht unerhebliche Zeit, die erforderlich ist, um dem Schwefel Gelegenheit zum Absitzen und Zusammenlaufen zu einer homogenen flüssigen Masse zu bieten. Bei genügend schneller Aufheizung erfordert je nach Größe des Autoklaven eine Operation 6 bis 8 Stunden einschließlich der Zeit zum Füllen und Entleeren.

III. Gewinnung von Ammoniumsulfat, Schwefel und Schwefeldioxyd aus Ammoniumthiosulfat und Schwefelsäure.

Die oben im Abschnitt I gemachten Angaben über den Mechanismus des Zerfalls der Thioschwefelsäure lassen erwarten, daß auch bei schnellster Entfernung der beim Zusammenbringen von starken Säuren mit Thiosulfatlösungen entstehenden schwefligen Säure niemals die nach Gleichung 2 zu erwartende Menge entstehen wird. Immer wird eine Polythionatbildung unvermeidlich sein, die bewirkt, daß ein Teil des SO₂ sich in Richtung der bekannten Umsetzung:



in Schwefelsäure und Schwefel verwandelt. Diese Vorgänge liegen beim Auftreten der Polythionatbildung ihrer Richtung nach ein für allemal fest.

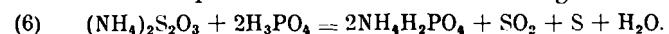
Will man eine Höchstmenge an SO₂ erhalten, so wird man die Thiosulfatlösung unter guter Rührung langsam in eine kochende Säurelösung einlaufen lassen. Entsprechende Versuche unter Verwendung von etwa 20- bis 30%igen Thiosulfatlösungen und verdünnter Schwefelsäure gleicher Konzentration ergaben, daß nur etwa 0,7 Mol SO₂ je Mol Thiosulfat, also etwa höchstens 70% Ausbeute an SO₂ erreicht werden können. Dafür traten entsprechende Mengen neugebildeter Schwefelsäure in der Reaktionslösung auf. Diese Versuche zeigen, wie stark die Neigung des Thiosulfations ist, auf dem Wege über eine Komplexverbindung mit SO₂ in Polythionate überzugehen. Technisch ausnutzen läßt sich diese Umsetzung natürlich nur dann, wenn aus besonderen Gründen ein Interesse an reinem SO₂ besteht.

IV. Gewinnung von Schwefeldioxyd aus Ammoniumthiosulfat und Phosphorsäure.

In gleicher Weise angestellte Versuche mit Phosphorsäure anstatt Schwefelsäure zeigten, daß hierbei nur das erste Wasserstoffion der Phosphorsäure wirkt, daß also beim Zugeben von Thiosulfatlösung zu kochender verdünnter Phosphorsäure 2 Mol derselben je Mol Thiosulfat angewandt werden müssen.

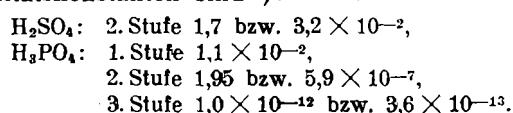
Hierbei wurde je Mol Thiosulfat bis zu 0,77 Mol SO₂ erhalten, also 77% der Theorie. Bei Herabsetzung der Phosphorsäuremenge sinkt die Ausbeute an SO₂ ziemlich linear.

In der Hauptsache verläuft die Umsetzung also nach:



Das bei der Umsetzung zu wenig erhaltene SO₂ geht naturgemäß auch hier nach Gleichung 5 in Schwefelsäure und Schwefel über. Die Lösung enthält neben Ammonphosphat also auch Ammonsulfat und freie Phosphorsäure.

Dies etwas andersartige Verhalten der Phosphorsäure im Vergleich mit Schwefelsäure hängt mit der verschiedenen Stärke der beiden Säuren zusammen. Die Affinitätskonstanten sind¹¹⁾:

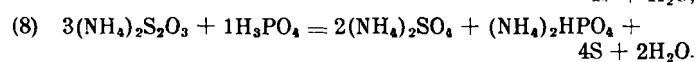
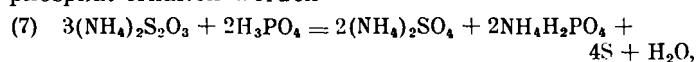


Hiernach ist die Affinitätskonstante der ersten Stufe der Phosphorsäure von der gleichen Größenordnung wie die der zweiten Stufe der Schwefelsäure. Die zweite Stufe der Phosphorsäure liefert also bereits so wenig H-Ionen, daß selbst bei etwa 100° dadurch eine wesentliche Einwirkung auf das Thiosulfat nicht mehr stattfindet.

V. Einwirkung von Phosphorsäure auf Ammoniumthiosulfat im geschlossenen Gefäß.

Technisch wichtiger ist die bisher außerhalb der Patentliteratur¹²⁾ ebenfalls noch nicht beschriebene Umsetzung mit Phosphorsäure in einer solchen Form, daß ein Entweichen von SO₂ nicht eintritt. Die Versuche, die bereits im Frühjahr 1928 im Laboratorium der H. Koppers A.-G. in Essen und später auch in größerem Maße technisch durchgeführt wurden, ergaben folgende Möglichkeiten.

Denkbar sind zunächst folgende zwei Umsetzungen, nach denen Gemische von Ammonsulfat und Ammonphosphat erhalten werden:



Im ersten Falle kommt also nur das erste, im zweiten Falle außerdem noch das zweite Wasserstoffion zur Einwirkung. Dementsprechend entsteht im ersten Falle ein Gemisch von gleichen Mol Sulfat und Monophosphat, im zweiten von 2 Mol Sulfat und 1 Mol Diphosphat. Beide Umsetzungen würden also gestatten, die bei Thionatgasreinigungsverfahren anfallenden Thiosulfatlösungen auf Sulfat-Phosphatgemische zu verarbeiten, die sich als Grundlage für Dreistoff-Mischdünger verwenden lassen. Hierbei wird außerdem eine größere Menge aus dem Gase stammenden elementaren Schwefels erzeugt als bei einem normalen Thionatverfahren, da diejenige Menge hier noch erübrigt wird, die der in Form von Phosphat erscheinenden Ammoniakmenge entspricht.

Die Laboratoriumsversuche wurden zunächst mit reiner, später auch mit technischer Phosphorsäure im Bombenrohr ausgeführt. Sie hatten folgendes Ergebnis: Beide Umsetzungen sind durchführbar. Diejenige mit 2 Mol Säure auf 3 Mol Thiosulfat kann

wie die mit Schwefelsäure bereits bei 100° durchgeführt werden und ist hier in 2 h sehr weit fortgeschritten. Will man sie in offenen Gefäßen durchführen, so ist wie bei der Umsetzung mit Schwefelsäure nach dem bereits erwähnten Verfahren der AGFA die Säure unter Röhren zu der Thiosulfatlösung hinzugeben und dann allmählich anzuwärmen, damit die Hauptumsetzung bei möglichst niedriger Temperatur erfolgt und kein SO₂ verloren geht. Naturgemäß dauert bei dieser Arbeitsweise die vollständige Umsetzung, d. h. eine solche von mehr als 99%, 10 bis 12 h.

Technisch ist dies Verfahren nur dann zu empfehlen, wenn es nicht darauf ankommt, den Schwefel in möglichst salzfreier Form und eine möglichst konzentrierte Salzlösung zu gewinnen, da das Abfiltrieren und Auswaschen große Unannehmlichkeiten bietet; denn beim Verarbeiten konzentrierter Thiosulfatlösungen entsteht eine nur schwer förderbare Paste. Zudem hält der feinverteilte Schwefel die letzten Salzreste ziemlich fest. Das daher erforderliche gründliche Auswaschen bedingt somit eine Verdünnung der Lösungen, wodurch die Salzgewinnungskosten ganz erheblich vergrößert werden. Kann schließlich der Schwefel nicht in Pulverform abgesetzt werden, so muß ein Umschmelzen unter Wasser erfolgen. Hierzu sind Druckgefäß erforderlich. Es ist daher vorzuziehen, die ganze Umsetzung von vornherein unter Druck oberhalb des Schwefelschmelzpunktes vorzunehmen. Man erhält dann unmittelbar geschmolzenen Schwefel und vermeidet alle erwähnten Schwierigkeiten. Außerdem spart man an Anlagekosten, zumal auch die Schwefelschmelzautoklaven im ersten Falle mit Chromnickelstahlarmaturen und Heizvorrichtungen ausgerüstet sein müssen, und zwar wegen der dem filtrierten Schwefel anhaftenden Reste der Thionatspuren enthaltenden Salzlösung.

Über die Umsetzungen ist noch zu sagen, daß diejenige nach Gleichung 7 mit 2 Mol Säure auf 3 Mol Thiosulfat bei 140° in 2 h schon zu 99% abgelaufen ist. Eine Erhöhung der Umsetzungstemperatur hat also keine erhebliche Wirkung mehr, zumal aus den oben bereits erwähnten Gründen für jede einzelne Operation bei derartigen Umsetzungen ein Mehrfaches an Zeit aufgewandt werden muß, um das Zusammenlaufen des Schwefels zu erreichen, wodurch der Umsetzungsgrad an sich schon verbessert wird. Bei 170° beträgt die Umsetzung nach 2 h 99,5%, bei 200° 99,8%. Derartige Umsetzungsgrade lassen sich bei niedrigerer Temperatur durch Verlängerung der Erhitzungsdauer ebenfalls erreichen.

Besonders interessant ist, daß sich auch das zweite Wasserstoffion der Phosphorsäure an der Umsetzung beteiligt, wenn die Temperatur nur ausreichend hoch ist. Erhitzt man eine etwa 40- bis 50%ige Ammoniumthiosulfatlösung mit einer etwa 40%igen Phosphorsäure im Molverhältnis 3:1, entsprechend Gleichung 8, im Bombenrohr auf 140°, so ist die Umsetzung in 2 h zu etwa ¾ erfolgt, ein Zeichen also, daß bei dieser Temperatur das zweite Wasserstoffatom ebenfalls in erheblichem Umfang reagiert hat. Bei 170° beträgt die Umsetzung nahezu 85% und bei 200° 96%.

Die Umsetzung nach Gleichung 7 wurde in größerem Maßstabe in einem mit Chromnickelstahl ausgerüsteten Autoklaven durchgeführt und ergab die gleichen Resultate wie im Laboratorium. Irgendwelche plötzlichen Druck- oder Temperatursteigerungen wurden dabei nicht beobachtet.

Bei der technischen Durchführung derartiger Umsetzungen mit technischer Phosphorsäure

¹¹⁾ Kolthoff, Der Gebrauch der Farbenindikatoren, 3. Aufl., S. 268.

¹²⁾ Franz. Pat. 678 520, Engl. Pat. 342 318, D. R. P., Anm. K. 109 624.

wurde festgestellt, daß die Herkunft der letzteren eine wesentliche Bedeutung hat. Manche Säuren, die in der Regel aus Rohphosphaten mit Schwefelsäure hergestellt sind, enthalten erhebliche Mengen von Verunreinigungen, die nachher das Zusammenfließen des gebildeten Schwefels erschweren.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft

in Thun und auf dem Jungfraujoch vom 6. bis 8. August 1932¹⁾.

Geheimrat Prof. Dr. Spemann, Freiburg: „Theorien der Entwicklung im Lichte neuerer Experimentalergebnisse.“ —

Prof. Dr. F. Gonseth, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich: „Die mathematische Wahrheit und die Wirklichkeit.“

Seitdem Einstein durch die Relativitätstheorie die Physik auf neuen Grundlagen aufgebaut hat, die sich wesentlich und grundsätzlich von den klassischen unterscheiden, verwischt sich auch immer mehr der Unterschied zwischen den rein mathematischen und den durch das Experiment lösbarer Problemen. Mathematik und Physik, die in den Zeiten Pascals noch vollkommen getrennte Wege gingen, vereinigen sich heute in den gleichen Fragestellungen und Methoden, nur daß in der Physik der größere Nachdruck im Experimentellen, in der Mathematik dagegen in der Ausbildung abstrakter Begriffe liegt. —

Sektion Chemie.

Präsident: Prof. Dr. H. von Diesbach, Freiburg.

Fr. Fichter, Basel: „Jodessigsäure und Persulfat.“ (Nach Versuchen von L. Panizzi.)

Die Reaktionsprodukte bei der Oxydation von Jodessigsäure mit Kaliumpersulfat lassen sich qualitativ und quantitativ aus dem Zerfall des intermedial entstehenden Peroxyds der Jodessigsäure erklären, das in reinem Zustande aus Jodacetylchlorid mit Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von Pyridin hergestellt wurde. Es reagiert mit Wasser unter Bildung eines Mol Methylenjodid, eines Mol Methylalkohol und von zwei Mol CO_2 . In Gegenwart oxydierender Substanzen (Persulfat) wandelt sich der Methylalkohol weiter in Formaldehyd und in Bernsteinsäure um. Zu den gleichen Produkten führt die Elektrolyse der Säure nach Kolbe. Freie JCH_2 -Radikale treten nicht auf, auch nicht als labile Zwischenprodukte, denn auch wenn bei der Ausführung der Oxydation elementares Jod zugegen ist, bildet sich aus 2 Mol Essigsäure stets nur 1 Mol Methylenjodid und nicht, wie bei Anwesenheit von Radikalen vorauszusetzen wäre, ein Überschuß von Methylenjodid. Das gleiche Verhalten wurde bei der Chloressigsäure beobachtet. —

H. Emde, Königsberg: „Spaltung quartärer Ammoniumverbindungen durch Hydrierung.“

Vortr. schlägt an Stelle der bisher bei der Spaltung quartärer Ammoniumverbindungen verwendeten Reduktionsmittel katalytisch erregten Wasserstoff vor, da sich bei seiner Verwendung die Reaktionsprodukte viel leichter quantitativ erfassen lassen, und unerwünschte Alkaliwirkungen, die sich z. B. bei Natriumamalgam²⁾ nie mit Sicherheit ausschließen lassen, ferngehalten werden³⁾. —

E. Briner, Genf: „Die Besonderheit der chemischen Reaktionsfähigkeit sauerstofffreien Ozons.“

Es wird eine Methode besprochen zur Darstellung von Ozon-Stickstoff-Gasmischungen, die bei einer O_3 -Konzentration von etwa 1% praktisch keinen Sauerstoff enthalten. Die Reak-

¹⁾ Ein vollständiger Bericht über die Tagung wird im Dezember in den Sitzungsberichten der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft erscheinen.

²⁾ H. Emde, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 2593 [1909]; 44, 3224 [1911]. LIEBIGS Ann. 391, 88 [1912]; dort auch weitere Literatur.

³⁾ Vgl. auch T. S. Stevens, Journ. chem. Soc. London 1928, 3183. E. Cherbilic u. A. Rilliet, Helv. chim. Acta 15, 857 [1932].

Eine erhebliche Schwierigkeit liegt auch in den in technischen Phosphorsäuren enthaltenen Fluorverbindungen, die nicht ausreichend daraus entfernt werden können. Doch wurden auch hier Wege gefunden, ihre schädliche Einwirkung auf das Gefäßmaterial zu verhindern. [A. 70.]

tionsfähigkeit wird an der Oxydation von Benzaldehyd durch Bestimmung der zusätzlichen Benzoësäure quantitativ gemessen und mit den Ergebnissen an sauerstoffhaltigem Ozon verglichen⁴⁾. —

R. Signer, Freiburg i. Br.: „Über Stromdoppelbrechung polymerer Stoffe.“

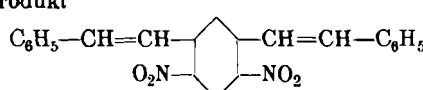
Zwischen einem rasch rotierenden Metallzylinder und einem ruhenden Hohlzylinder in 0,2 mm Abstand bekommen Lösungen von polymeren Fadenmolekülen eine exakt messbare Doppelbrechung, die nach einer Theorie von P. Böder, Göttingen, Aufschlüsse über das Molekulargewicht und die Konstitution der Moleküle zuläßt. Diese besonders für die notwendigerweise stark verdünnten Lösungen hochpolymerer Stoffe geeignete Meßmethode ergänzt und bestätigt ausgezeichnet die Viscositätsmessungen Staudingers an Polyoxymethylenen und Polystyrolen und erlaubt ein Eindringen in das bisher für exakte Messungen noch nicht zugängliche Gebiet zwischen den Polystyrolen mit bekanntem Polymerisationsgrad und dem eigentlichen hochpolymeren Polystyrol. —

A. Stöll und W. Kreis, Basel: „Zur Kenntnis der Digitalis- und Scillaglucoside.“

Mit einem 1926 an Meerzwiebelextrakt ausgearbeiteten Verfahren zum Unwirksam machen des Meerzwiebelenzym斯 Scillarenase wurde in Anwendung auf Blätter von *Digitalis purpurea* und *Digitalis lanata* nachgeprüft, ob die bisher als genuin angesehenen Glucoside Digitoxin, Gitalin und Gitoxin wirklich die ursprüngliche, in der Pflanze vertretene Form darstellen oder ob diese Glucoside nicht bereits Produkte einer enzymatischen Zersetzung sind. Es gelang in beiden Fällen, eine Reihe zuckerreicherer kristallisierbarer Vorstufen aufzufinden, deren Zusammensetzung aufgeklärt wurde. Aus *Dig. purpurea* entstand das Purpureaglucosid A, das bei weiterer Einwirkung des in den Blättern enthaltenen Enzyms Digipurpidase in sehr schön kristallisiertes Digitoxin übergeht. Aus *Dig. lanata* wurde ein isomorphes Gemisch dreier Lanataglucoside, A, B und C, gewonnen, dessen Trennung W. Kreis durch Verteilung zwischen Chloroform und wäßrigem Methylalkohol gelang. Alle drei enthalten eine Acetylgruppe und sind erst nach vorsichtiger Entacetylierung durch Digipurpidase spaltbar. Die Spaltung gelingt sofort mit dem in *Dig. lanata*-Blättern enthaltenen Enzym Digilanidase. Endprodukte der Zuckerabspaltung sind die wasserunlöslichen Aglucone oder Genine: Digitoxigenin bei A, Gitoxygenin bei B und Digoxigenin bei C; die letzteren beiden sind isomer und unterscheiden sich nur durch den Mehrgehalt eines O-Atoms vom Digitoxigenin. Die Genine sind Träger der Herzaktivität, sie können jedoch nur in der löslichen Form ihrer Glucoside verabreicht werden. —

P. Ruggli, Basel: „Über Derivate von neuartigen Doppelindolen (Pyrindolen).“

Aus 2,2'-Dinitrotolan wurde durch Bromierung, Reduktion der Nitrogruppen und doppelten Ringschluß unter HBr -Abspaltung ein Doppelindol erhalten, dessen Pyrrolkerne von zwei Benzolkernen eingeschlossen werden. Es sollte nun versucht werden, unter Verwendung von 1,3-Dimethyl-4,6-Dinitrobenzol und Benzaldehyd den Benzolkern in die Mitte und die beiden Pyrrolkerne nach außen zu bringen. Von dem Kondensationsprodukt



wurden alle Chlor- und Bromadditionsprodukte durchprobiert, ein doppelter Ringschluß war jedoch nur mit dem Tetrachlorid zu erhalten. Davon reagierte auch nur eines der Stereoisomeren

⁴⁾ E. Briner, A. Demolis u. H. Paillard, Helv. chim. Acta 15, 201 [1932].