

Bei der Alkalischemelze des λ -Alkali-lignins wurde genau wie bei dem α -Alkali-lignin verfahren und ein ganz ähnliches Ergebnis erhalten; nur war das Schäumen etwas weniger stark und die Ausbeute an flüchtigen Säuren etwa halb so groß. Die in analysereinen Formen isolierten Substanzen waren:

Silberacetat, ber. 14.39% C, 1.81% H, 64.63% Ag; gef. 14.52% C, 1.95% H, 64.33% Ag.

Oxalsäure, Schmp. ca. 103°, Äquiv.-Gew. ber. 63.0, gef. 63.6.

Protocatechusäure, Schmelzpunkt und Verhalten zu Eisenchlorid wie oben, ber. 48.83% C, 4.69% H, 10.47% H₂O; gef. 48.60% C, 4.74% H, 10.68% H₂O.

Stockholm, Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, August 1921.

278. W. Gluud: Notiz über die Umwandlung von Ammoniumsulfid und Thiosulfaten in Sulfate.

[Ans dem Laboratorium der Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving.]

(Eingegangen am 16. August 1921.)

Die Verwandlung von Ammonium-sulfid in -sulfat läßt sich unter Anwendung von Oxydationsmitteln leicht bewerkstelligen, gelingt aber nicht ohne weiteres mit dem billigsten Oxydationsmittel, nämlich der Luft. Im D. R.-P. No. 311943¹⁾ beschreibt Aarts die Überführung von ZnS in ZnSO₄ mit komprimierter Luft, und Franz Fischer hat bei seinem Arbeiten mit Luft unter erhöhtem Druck zweckmäßige Apparaturen ausgebildet²⁾. Es war daher sehr nahe liegend, die für die Praxis so bedeutungsvolle Umwandlung von Ammoniumsulfid in Ammoniumsulfat mit diesen Hilfsmitteln zu versuchen. Dabei hat sich gezeigt, daß man bei Temperaturen von 100° und bei Anwendung eines Luftdruckes von etwa 10 Atm. das Ammoniumsulfid sehr glatt in Ammoniumsulfat verwandeln kann. Ebenso gelingt es, z. B. Natrium-thiosulfat in alkalischer Lösung glatt in -sulfat überzuführen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Arbeitsweisen:

100 ccm 6-proz. frisch bereitete Lösung von Ammoniumsulfid werden in eine oben offene Glasente gefüllt, die in einem Schüttel-Autoklaven³⁾ unter-

¹⁾ C. 1919. IV, 11.

²⁾ Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. IV.

³⁾ Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. IV, S. 16.

gebracht ist und 1 Stde. der Oxydation unterworfen, und zwar bei drei verschiedenen Versuchen:

bei 150°	und	50	Atm.	Luftdruck,
» 100°	»	40	»	»
» 100°	•	10	»	»

Bei allen drei Versuchen war die Luft in der Kälte aufgepreßt worden und dann erwärmt, so daß der Druck durch die Erwärmung den Anfangsdruck überstieg. In allen drei Fällen wurden klare, farblose Lösungen erhalten, die beim Ansäuern und Kochen keinen Geruch nach SO_2 erkennen ließen. Neutralisierte oder angesäuerte Proben der Lösungen entfärbten Jodlösung nicht, bezw. wurden nach vorherigem Zusatz von Stärkelösung durch den ersten Tropfen schwacher Jodlösung tiefblau gefärbt. Thiosulfat war demnach nicht vorhanden.

Beim Eindampfen der Lösung wurde $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ erhalten, in dem fast der gesamte theoretisch vorhandene Schwefel als BaSO_4 nachgewiesen wurde. Ein kleiner Verlust wird durch die Apparatur bedingt, da bei der Erwärmung etwas Ammoniumsulfid vor seiner Umwandlung in Sulfat aus der offenen Ente in den Metallkörper des Autoklaven verloren gehen muß.

Gemäß der Literatur durchläuft die Oxydation die Zwischenstufen Polysulfid, Thiosulfat, Sulfit usw. Bei der angegebenen Arbeitsweise läßt sich die Reaktion bei diesen Zwischenstufen festhalten, wenn man die Konzentration der Sulfidlösung zu hoch wählt oder die Luftmenge unzureichend ist. Alle diese Zwischenprodukte werden aber unter den oben genannten Bedingungen weiter oxydiert zum Sulfat. Beim Sulfit ist dies ohne weiteres klar. Für das Thiosulfat zeigt es der nachstehend beschriebene Versuch, der erkennen läßt, daß die Beständigkeitsgrenze des Thiosulfats bei 100° und 10 Atm. Luftdruck in 1 Stde. überschritten ist, vorausgesetzt, daß hinreichend Alkali vorhanden ist, um die aus dem Schwefel entstehende Schwefelsäure zu binden.

6 g Natriumthiosulfat werden in 100 ccm 5-proz. Ammoniak gelöst und 1 Stde. bei 10 Atm. Luftdruck und 100° in der beschriebenen Apparatur oxydiert. Das Thiosulfat ist verschwunden und durch Jod nicht mehr nachweisbar, und sämtlicher Schwefel in Form von BaSO_4 fällbar. Oxydiert man 6 g Thiosulfat, gelöst in 100 ccm Wasser, unter gleichen Bedingungen, aber ohne Anwesenheit von überschüssigem Alkali, so wird der Schwefel nicht restlos zu Sulfat oxydiert, sondern teilweise als elementarer Schwefel abgeschieden. Wählt man in dem gegebenen Beispiel den Druck niedriger, so muß man Temperatur oder Dauer der Einwirkung steigern, um zu den gleichen Ergebnissen zu kommen.