

1. Die Säurekonzentration  $c_{HX}^0$  ist möglichst groß zu wählen, sie wird lediglich durch die Forderung begrenzt, daß für die Extrapolation von  $K_m$  auf  $K_a$  die ionale Konzentration noch im Bereich des *Debye-Hückelschen* Grenzesetzes liegen soll.

2. Die Indikatorkonstante  $K_A$  soll klein sein gegenüber der Säurekonstanten  $K_x$ .

3. Schichtdicke der Küvetten und Konzentration des Indikators sind so zu wählen, daß die Streuung der Extinktionsmessungen möglichst klein wird.

Bei der hier verwendeten lichtelektrischen Methode ist die Streuung gegeben durch<sup>11)</sup>

$$\frac{dE}{E} = \frac{dc_A}{c_A} \cdot \frac{0,4343 \cdot 2}{E \cdot 10^{-E}} \cdot \frac{dI}{I_0}$$

<sup>11)</sup> Vgl. G. Kortüm, *Kolorimetrie u. Spektralphotometrie* 2. Aufl. (1949) S. 90.

was in Gleichung (5) eingesetzt ergibt:

$$\frac{dK_x}{K_x} = - \frac{0,8686 \cdot g}{E \cdot 10^{-E}} \cdot \frac{dI}{I_0}$$

Setzt man  $\frac{dI}{I_0} = 0,1\%$ , was der Leistungsfähigkeit von Photoelementen entspricht, so erhält man für die Streuung der  $K_x$ -Werte im Minimum der Fehlerkurve der Extinktionsmessung ( $E = 0,4343$ ), d. h. unter optimalen Bedingungen:

$$\frac{dK_x}{K_x} = 0,54 \cdot g \quad \%,$$

wobei der Wert für  $g$  Bild 4 entnommen wird.

Dem Grenzwert  $g = 2$  entspricht also ein minimaler Fehler von etwa 1% in  $K_x$ , der sich mit den verwendeten Mitteln nicht unterschreiten läßt.

Eingeg. am 15. Sept. 1948.

[A 146]

## Refraktometrische Untersuchungen an wässrigen elektrolytischen Mischlösungen

Von Doz. Dr. E. ASMUS und Dr. J. G. REICH, Universität Marburg und Zellstoff-Fabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof

### Einleitung

In einer Reihe von Arbeiten haben G. Spacu und E. Popper, zum Teil in Zusammenarbeit mit J. G. Murgulescu<sup>1-7)</sup> die Frage des refraktometrischen Nachweises von Komplexionen in wässrigen elektrolytischen Mischlösungen unter Verwendung des sogen. Prinzips der stetigen Veränderung von *Job* und *Urbain*<sup>8, 9)</sup> behandelt. Es werden dabei die Brechungsexponenten gleichmolarer Lösungen — etwa einer 2 m KCl- und einer 2 m CuCl<sub>2</sub>-Lösung — und einer Reihe von Mischungen stets gleichbleibender Gesamtmolarität, die aus den Stammlösungen hergestellt werden, gemessen. Unter der Voraussetzung, daß in Abwesenheit jeder chemischen Reaktion (z. B. Bildung des Komplexions CuCl<sub>3</sub><sup>-</sup>) sich die refraktometrischen Werte der Ionenlösungen additiv verhalten, werden die auftretenden Abweichungen zwischen den gemessenen ( $n$ ) und den nach einer geeigneten Additivitätsregel berechneten ( $n_{th}$ ) Brechungsexponenten auf die Bildung von Komplexionen zurückgeführt, deren Zusammensetzung mit Hilfe des *Job-Urbainschen* Prinzips ermittelt wird.

Die Berechnung der theoretischen Brechungsexponenten wurde von den genannten Verfassern nach einem älteren graphischen<sup>1)</sup> und einem neueren rechnerischen<sup>7)</sup> Verfahren durchgeführt. Das letztere scheint besser begründet zu sein, doch führten beide, wenn auch auf verschiedenen Wegen, zu praktisch gleichen Ergebnissen bezüglich der Zusammensetzung der ermittelten Komplexe.

Die Messungen von Spacu und Popper sind durchweg mit der gelben Heliumlinie durchgeführt. Die Temperatur wird in der Regel nicht variiert (20°), desgl. auch nicht die Konzentration der äquimolekularen Stammlösungen.

Im speziellen Fall der Mischungen von etwa 2-molaren CuCl<sub>2</sub>- und KCl-Lösungen finden die Verfasser, daß der Verlauf der Werte  $\Delta n = n - n_{th}$  als Funktion des Mischungsverhältnisses der beiden Ausgangslösungen durch ein Maximum in der Nähe von 50% KCl und 50% CuCl<sub>2</sub> in der Lösung das Vorhandensein des Komplexions CuCl<sub>3</sub><sup>-</sup> anzeigt. Eigenartigerweise findet sich aber keine Andeutung für die Bildung von CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, dessen Existenz in der Lösung wohl kaum zu bezweifeln ist.

Wir stellten uns daher die Aufgabe, die Messungen von Spacu und Popper für das genannte System unter Variation von Temperatur und Konzentration zu wiederholen und zu untersuchen, ob sich im Verlauf der Brechungsexponenten eine Andeutung des Vorhandenseins von CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> in der Lösung finden läßt.

<sup>1)</sup> G. Spacu u. E. Popper, *Bull. Soc. Sci. Cluj, Roum.* 7, 400 [1934].

<sup>2)</sup> Dieselben, ebenda 8, 5 [1934].

<sup>3)</sup> Dieselben, *Z. physik. Chem., Abt. (B)* 25, 460 [1934].

<sup>4)</sup> Dieselben, ebenda 30, 113 [1935].

<sup>5)</sup> Dieselben, ebenda 35, 223 [1937].

<sup>6)</sup> Dieselben, ebenda 41, 112 [1938].

<sup>7)</sup> G. Spacu, J. G. Murgulescu u. E. Popper, *Z. physik. Chem. Abt. (B)* 52, 117 [1942].

<sup>8)</sup> P. Job, *Ann. Chimie* 9, 113 [1928].

<sup>9)</sup> G. Urbain u. P. Job, *Ann. Chimie* 9, 217 [1928].

### Durchführung der Messungen und die Meßergebnisse

Die nachstehend verwendeten Werte des Brechungsexponenten wurden abweichend von Spacu und Popper nicht für die gelbe Helium-, sondern für die D-Linie des Natriums ermittelt und zwar unter Zuhilfenahme eines *Zeißschen* Eintauchrefraktometers. Die untersuchten Lösungen befanden sich in einem doppelwandigen Gefäß, dessen Innenraum ständig vom Temperierwasser — aus einem *Höppler*-Thermostaten durchgepumpt — umflossen wurde. Eine Gummimanschette verband das Meßgefäß mit dem Eintauchrefraktometer und verhinderte die Verdunstung der Meßlösung.

Da es, wie später noch gezeigt wird, beim Nachweis von CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> um sehr kleine Differenzeffekte ging, mußte der Brechungsexponent nach Möglichkeit auf eine Stelle der 5. Dezimalen genau bestimmt werden. Das ließ sich nur durch Häufung der Messungen erreichen. Jeder verwendete Zahlenwert  $n$  ist daher in der Regel das Mittel aus mindestens 10 Einzelmessungen.

Das oben erwähnte rechnerische Auswertungsverfahren von Spacu, Murgulescu und Popper<sup>7)</sup> hat zur Voraussetzung die Annahme, daß der Brechungsexponent  $n_1$  der wässrigen Lösung eines Salzes durch eine Funktion zweiten Grades in seiner Abhängigkeit von der Konzentration  $c_1$  dargestellt werden kann. Es soll also gelten:  $n_1 = n_0 + Ac_1 + Bc_1^2$ , wenn  $n_0$  der Brechungsexponent des reinen Wassers, A und B Konstanten bedeuten. Experimentell zeigte es sich aber, daß, sofern man eine Übereinstimmung von Experiment und Rechnung bis in die 5. Dezimale fordert, bei CuCl<sub>2</sub>-Lösungen eine quadratische Annäherung des gemessenen Verlaufes  $n_1 = f(c_1)$  nicht ausreicht. Wir verzichteten daher auf die Anwendung des rechnerischen Verfahrens und werteten die Messungen nach der älteren graphischen Methode aus, mit deren Hilfe übrigens auch Spacu und Popper ihre Beobachtungen gedeutet haben. Wegen der Einzelheiten des Verfahrens sei auf die Originalarbeit<sup>1)</sup> verwiesen.

Wir führten Messungen bei 20° für 4 äquimolekulare Mischreihen durch, bei denen die Gesamtmolarität die Werte 1 m, 1,5 m, 2 m und 2,5 m aufwies. Die Untersuchungen an der 1,5-molaren Mischreihe wurden außerdem auf die Temperaturen von 10° und 30° ausgedehnt.

Obgleich die Messungen bei einer etwas anderen Wellenlänge als bei Spacu und Popper durchgeführt wurden, ergaben sich auch bei uns für die Werte  $\Delta n = n - n_{th}$  für sämtliche Mischreihen und Temperaturen negative Werte von der gleichen Größenordnung wie bei den rumänischen Autoren (Bild 1). Als Funktion der Zusammensetzung der Mischlösung durchlaufen auch bei uns die Kurven für  $-\Delta n$  jeweils Maxima in der Gegend von 50% KCl-50% CuCl<sub>2</sub>, im Sinne von Spacu und Popper die Existenz von CuCl<sub>3</sub><sup>-</sup> in der Lösung nachweisend.

Spacu und Popper hatten bei ihren Untersuchungen die Gesamtkonzentration nicht variiert. Vergleicht man die Ordinaten der vier in Bild 1 wiedergegebenen Kurven miteinander, so ergibt sich die interessante Tatsache, daß alle Kurven sich auf diejenige reduzieren lassen, die für die 1-molaren Gemische gilt. Man braucht zu diesem Zwecke die Ordinatenwerte nur durch das Quadrat der Gesamtkonzentration, also 6,25, 4,0 bzw. 2,25 zu dividieren. Mit anderen Worten sind die Ordinatenwerte  $-\Delta n$  proportional der Konzentration einer jeden der beiden Mischungskomponenten, also  $-\Delta n = k \cdot [\text{KCl}] [\text{CuCl}_2]$ , wenn  $k$  eine Konstante bedeutet.

Wenn man daraus den Schluß ziehen dürfte, daß die Abweichungen  $-\Delta n$  ein Proportionalmaß für die Menge des vorhandenen Komplexions  $\text{CuCl}_3^-$  sind, dann könnte man aus Bild 2 nicht nur den qualitativen Schluß ziehen, daß die Beständigkeit von  $\text{CuCl}_3^-$  mit wachsender Temperatur zunimmt, sondern auch die Bildungswärme des Komplexes in der Lösung berechnen.

Es erscheint jedoch recht zweifelhaft, ob die obige Annahme zutrifft; nicht zuletzt deswegen, weil die Werte  $\Delta n$  eine ziemlich beträchtliche Größe erreichen. In den Werten  $\Delta n$  sind vermutlich außer der Komplexbildung noch andere Effekte rein physikalischer Natur enthalten, deren Größe auch proportional den Konzentrationen der beiden gelösten Salze ist.

Der Hinweis von Spacu und Popper, daß die rein physikalischen Wechselwirkungen sich im Verlauf von  $\Delta n$  als Schnitte gerader Linien andeuten sollen, erscheint uns nicht stichhaltig. Wir haben z. B. beim System NaCl-KCl für  $\Delta n$  als Funktion des Mischungsverhältnisses nicht wie Spacu und Popper zwei sich schneidende Geraden, sondern eine stetig gekrümmte Kurve erhalten.

Immerhin könnte man erwarten, im Verlaufe der  $\Delta n$ -Kurven Andeutungen für die Bildung des  $\text{CuCl}_3^{2-}$ -Ions zu erhalten und zwar in Form weiterer Extremwerte in der Gegend des Mischungsverhältnisses 33%  $\text{CuCl}_2$ -67% KCl. Unsere Vermutung war, daß diese zusätzlichen Exaltationen zu gering sind, um im Maßstabe

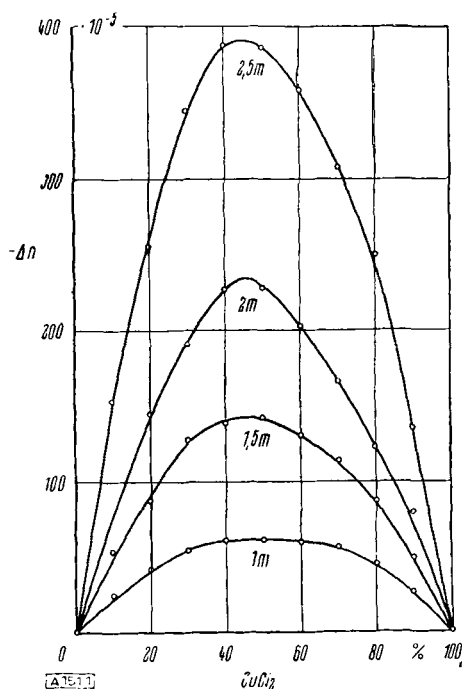


Bild 1

Verlauf der Werte  $-\Delta n$  als Funktion der Molprozent  $\text{CuCl}_2$  bei  $\text{CuCl}_2$ -KCl-Mischlösungen verschiedener Konzentration bei 20° C.

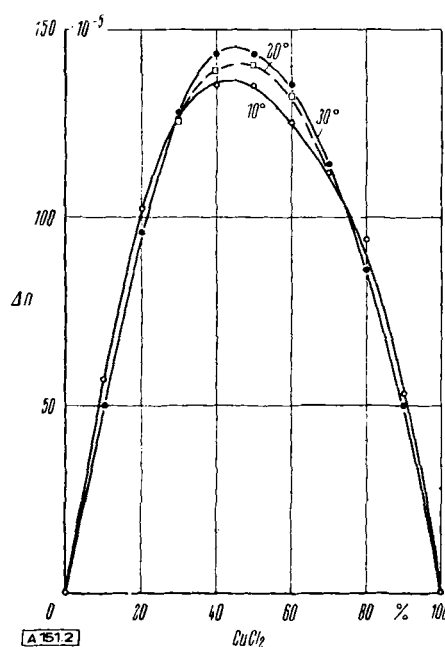


Bild 2

Verlauf der Werte  $-\Delta n$  als Funktion der Molprozent  $\text{CuCl}_2$  bei  $\text{CuCl}_2$ -KCl-Mischlösungen der Konzentration 1,5 m und verschiedener Temperatur

des Bildes 1 wahrgenommen zu werden. Wir haben daher ein anderes Auswertungsverfahren gewählt, welches zwar theoretisch nicht gestützt ist, aber den Vorteil hat, nur kleine Werte  $\Delta n^* = n - n^*$  zu liefern.

Es sei  $n_1$  der Brechungsindex einer z. B. 1-molaren KCl-Lösung,  $n_2$  derjenige einer  $\text{CuCl}_2$ -Lösung gleicher Konzentration. Stellt man sich nun Mischlösungen derart her, daß 1, 2, 3 usw.  $\text{cm}^3$   $\text{CuCl}_2$ -Lösung zu 9, 8, 7 usw.  $\text{cm}^3$  KCl-Lösung gegeben werden, wobei die Gesamtmolarität stets konstant bleibt, so weisen diese Mischlösungen Brechungsindizes  $n$  auf, die nicht mit denjenigen durch lineare Interpolation aus  $n_1$  und  $n_2$  gewonnenen Werten  $n^*$  identisch sind. Es wird sich vielmehr für jedes Mischungsverhältnis eine Differenz  $\Delta n^* = n - n^*$  ergeben, die, wie der Versuch zeigt, nicht sehr groß ist. Die Werte  $\Delta n^*$  waren in allen untersuchten Fällen klein und positiv, im Gegensatz zu den stets negativen großen Werten  $\Delta n$ .

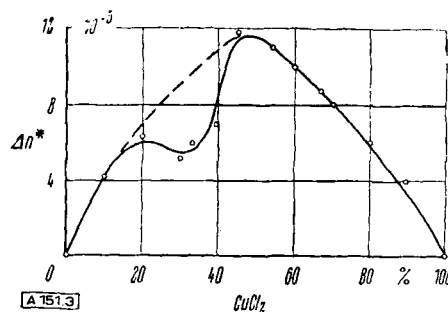


Bild 3

Verlauf der Werte  $\Delta n^*$  als Funktion der Molprozent  $\text{CuCl}_2$  bei 1-molaren  $\text{CuCl}_2$ -KCl-Mischlösungen bei der Temperatur von 25° C.

Man erkennt hier deutlich, daß in dem glatten, gestrichelt gezeichneten, Verlauf der Kurve eine Einbuchtung eintritt, deren Maximalwert in der Gegend von 33%  $\text{CuCl}_2$  liegt. Diese Einbuchtung halten wir für den refraktometrischen Nachweis des  $\text{CuCl}_3^{2-}$ -Ions in der Lösung.

Solche Einbuchtungen im Verlaufe der  $\Delta n^*$ -Kurven treten nicht nur beim System  $\text{CuCl}_2$ -KCl, sondern auch bei Mischungen des ersten Salzes mit HCl, NaCl und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf. Bild 4 zeigt den Verlauf der  $\Delta n^*$ -Werte für Mischungen der Gesamtkonzentration 1,5 m bei 20°.

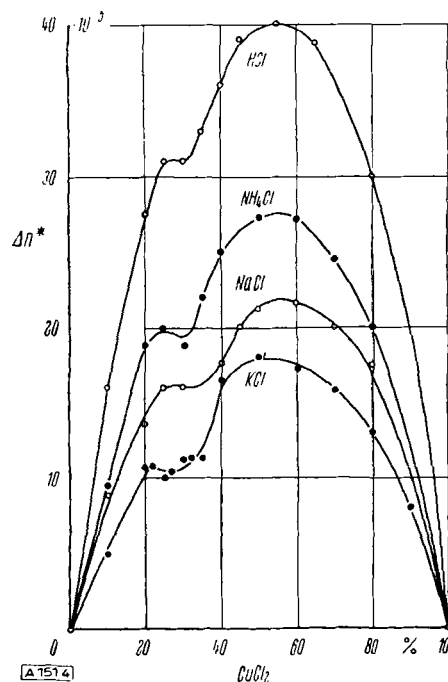


Bild 4

Verlauf der Werte  $\Delta n^*$  als Funktion der Molprozent  $\text{CuCl}_2$  bei 1,5-molaren Mischlösungen  $\text{CuCl}_2$ -HCl,  $\text{CuCl}_2$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ -NaCl und  $\text{CuCl}_2$ -KCl bei 20° C.

Es muß dabei besonders darauf hingewiesen werden, daß die sekundären Einbuchtungen nur bei den Mischlösungen auftreten. Führt man Versuche derart durch, daß 1, 2, 3 usw.  $\text{cm}^3$  einer 1,5-molaren  $\text{CuCl}_2$ -, KCl-, NaCl-,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - oder HCl-Lösung mit 9, 8, 7 usw.  $\text{cm}^3$  Wasser vermischt werden, und vergleicht die Werte  $n$  des Brechungsindex einer solchen Verdünnungsreihe mit den durch lineare Interpolation aus  $n_0$  (Wasser) und  $n_1$  (konzentrierteste Lösung) gewonnenen  $n^*$ , so erhält man  $\Delta n^*$ -Werte, deren Verlauf in Bild 5 wiedergegeben ist. Die Abweichungen von der Linearität verlaufen hier praktisch symmetrisch und zeigen einen vollständig glatten Verlauf.

Beim System  $\text{CuCl}_2$ -KCl wurde eine Variation der Konzentration und der Temperatur vorgenommen. Man erkennt aus Bild 6, daß die absolute Größe der Einbuchtungen mit wachsender

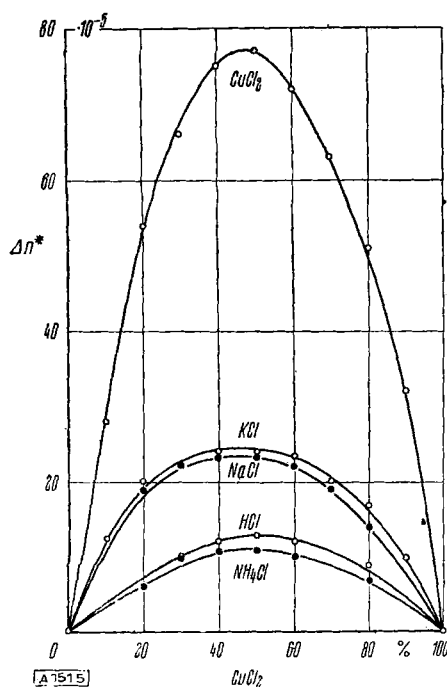


Bild 5

Verlauf der Werte  $\Delta n^*$  bei Verdünnungsreihen 1,5-molarer  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösungen als Funktion des auf die Ausgangskonzentration bezogenen relativen Gehaltes.

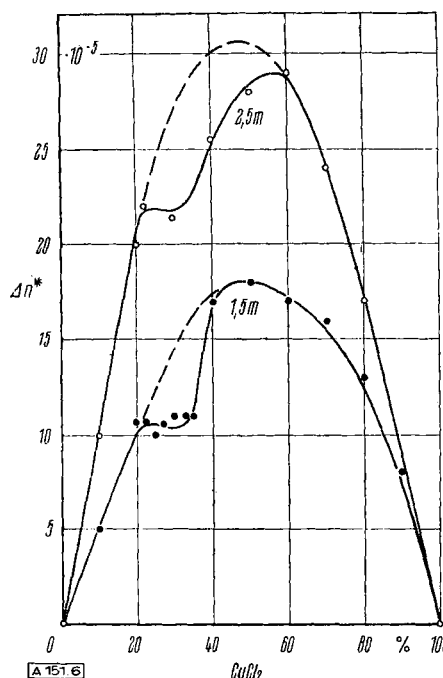


Bild 6

Verlauf der Werte  $\Delta n^*$  als Funktion der Molprozent  $\text{CuCl}_2$  bei  $\text{CuCl}_2$ - $\text{KCl}$ -Mischlösungen verschiedener Konzentration bei 20° C.

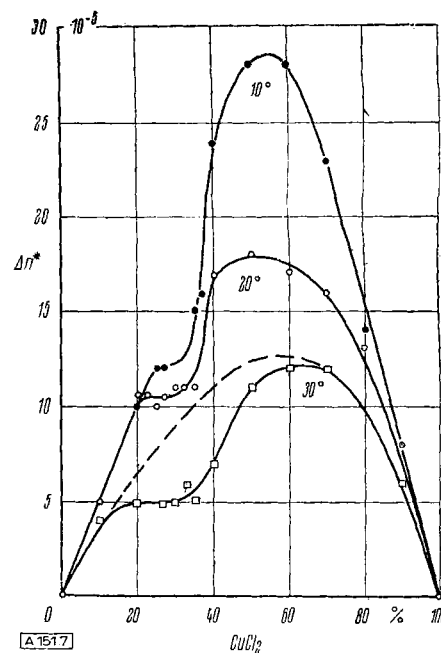


Bild 7

Verlauf der Werte  $\Delta n^*$  als Funktion der Molprozent  $\text{CuCl}_2$  bei 1,5-molaren  $\text{CuCl}_2$ - $\text{KCl}$ -Mischlösungen bei verschiedener Temperatur.

Gesamtkonzentration zunimmt; bei Erhöhung der Temperatur nehmen die sekundären Einbuchtungen an Größe ab (Bild 7). Wir nehmen an, daß letzteres ein qualitativer Hinweis darauf ist, daß die Beständigkeit des  $\text{CuCl}_4^{2-}$ -Komplexes bei tiefen Temperaturen größer ist als bei höheren.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden noch während des Krieges ausgeführt und sollten mit erhöhter Meßgenauigkeit unter Zuhilfenahme eines Interferometers wiederholt werden. Zeitbedingte Umstände verhinderten die geplanten Messungen.

### Zusammenfassung

Es werden im Anschluß an Arbeiten von Spacu, Popper und Murgulescu refraktometrische Untersuchungen an wässrigen Mischlösungen von  $\text{CuCl}_2$  mit  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{HCl}$  durchgeführt. Aus dem Verlauf des Brechungsindex als Funktion des Mischungsverhältnisses werden Schlüsse auf die Existenz von  $\text{CuCl}_3^-$  und  $\text{CuCl}_4^{2-}$  in der Lösung gezogen.

Eingeg. am 27. September 1948. [A 151]

## Die chemische Zusammensetzung der Holzsubstanz

Von Prof. Dr. F. REIFF und Dr. H. HAAS

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoff-Fabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof

1. Entwicklung der heutigen Anschauungen
2. Chemisches Verhalten des Holzes
  - a) Verzuckerung
  - b) Oxydation
  - c) Lösungsreaktionen
  - d) Umsetzungsreaktionen
  - e) Nachweis aromatischer Bestandteile im Holz

3. Holz-Morphologie
4. Die Holzkomponenten
  - a) Holzcellulose, Holzpolyosen
  - b) Lignin
  - c) Beziehungen dieser Komponenten untereinander

Über die chemische Konstitution des Holzes herrscht heute noch keine klare einheitliche Ansicht, sie ist vielmehr bis in die jüngste Zeit Gegenstand eingehender Diskussionen, bei denen Standpunkte vertreten werden, die zunächst unvereinbar erscheinen. Diese Tatsache ist — im Hinblick auf die zahlreichen wissenschaftlichen und technischen Untersuchungen — nur dadurch zu erklären, daß das Holz keine einfache chemische Verbindung ist, sondern ein organisiertes, kompliziert aufgebautes Gebilde. Wie bei jeder lebenden Substanz bedient sich die Natur auch hier im wesentlichen makromolekularer Körper, bei denen geringste Änderungen in der Konstitution weitreichende Wirkungen haben können<sup>61</sup>). Die Erforschung ist nur möglich, wenn der Kompliziertheit dadurch Rechnung getragen wird, daß man mit den verschiedensten Methoden und von den verschiedensten Standpunkten aus an das Problem herangeht. Leider ist aber bei der Bearbeitung der Holzchemie manchmal eine gewisse Einseitigkeit festzustellen, und die Diskussionen bringen oft nur Erläuterungen des eigenen Standpunktes ohne Eingehen auf die Argumente des Gegners. Es erscheint deshalb gerechtfertigt, einmal das experimentelle Material, das diesen Diskussionen zu Grunde liegt, zusammenfassend darzustellen und den Versuch zu machen, daraus die Tatsachen abzuleiten, die heute als gesichert gelten können. Diejenigen Fragenkomplexe, bei denen eine solche Entscheidung nicht möglich ist, bezeichnen zugleich die Punkte, an denen die weitere Forschung einsetzen muß.

### 1. Entwicklung der heutigen Anschauungen

Die ursprüngliche Auffassung des Holzes als einheitliche Substanz wurde nach Beginn der näheren Erforschung der Zusammensetzung pflanzlicher Zellwände durch Payen<sup>1)</sup> zunächst verlassen. Es waren vor allem die Kohlenhydrate, die die Aufmerksamkeit auf sich zogen, sei es, daß sie, wie zuerst von Bracconot 1819 beschrieben, mit starken Säuren aus dem Holz herausgelöst, sei es, daß sie nach Entfernung der „inkrustierenden Substanz“ als unlösliche Rückstände gewonnen wurden (A. Payen 1838). Auf Grund übereinstimmender Elementar-Analysen war man zunächst der Ansicht, daß der Kohlenhydrat-Anteil der pflanzlichen Zellwände bei den einzelnen Pflanzen identisch und in sich einheitlich sei. Spätere Untersuchungen zeigten aber, daß außer der Cellulose eine Gruppe von Kohlenhydraten darin enthalten ist, die leichter löslich und rascher hydrolysierbar sind als diese und bei der Hydrolyse zu anderen Zuckern führen. Der für sie zunächst gewählte Name „Hemicellulosen“, der sie als Vorstufen der Cellulose-Bildung charakterisieren sollte, entspricht nicht mehr dem heutigen Stand unserer Kenntnisse, was schon lange empfunden wurde<sup>1)</sup>. Wir bedienen uns deshalb des neuerdings vorgeschlagenen Ausdrucks „Holzpolyosen“<sup>62)</sup>. Eine genauere Untersuchung der „inkrustierenden Substanz“ in den verholzten Pflanzen setzte erst später ein, nachdem sie bei den ersten Arbeiten, die der Freilegung der Cellulose dienten, unter weitgehender Zerstörung entfernt worden war. Doch wurde