

In Äther löst sich das Dichlor-diamino-pyridin schwer, doch viel besser als die Monochlor-diamino-Base. In Mineralsäuren löst es sich leicht.

4.371 mg Sbst.: 0.960 ccm N (27°, 750 mm). —  $C_5H_5N_3Cl_2$ . Ber. N 23.60. Gef. N 23.79.

Kondensation des Dichlor-diamino-pyridins mit Phenanthrenchinon.

Zu 0.1 g der in 5 ccm Eisessig gelösten Base wurde eine heiße Lösung von 0.14 g Phenanthrenchinon in 15 ccm Eisessig hinzugegossen, wonach bald orangegelbe Nadeln ausfielen. Nach 1 Stde. wurden diese abgesogen, mit Eisessig ausgewaschen und getrocknet (0.19 g). Die Nadeln sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich; sehr wenig löslich sind sie auch in kochendem Eisessig. Sie schmelzen bei 252–254° (unkorr.) unt. Zers. Von konz. Säuren werden sie unter Bildung von braunen Lösungen aufgenommen, die beim Verdünnen mit Wasser die freie Base wieder ausfallen lassen.

14.562 mg Sbst.: 1.544 ccm N (24°, 766 mm). —  $C_{10}H_6N_3Cl_2$ . Ber. N 11.99. Gef. N 12.11.

Das  $\alpha,\beta$ -Diamino- $\beta'$ -chlor-pyridin (VIII) scheidet sich aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 164.5–165° ab, die in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und heißem Benzol, sowie in Alkohol leicht löslich sind. Sehr schwer löslich sind sie in kaltem und nur wenig leichter in siedendem Äther löslich. In verd. Mineralsäuren lösen sie sich leicht. Eine Mischprobe von Monochlor- mit dem Dichlor-diamino-pyridin gab eine starke Schmelzpunkts-Depression.

4.475 mg Sbst.: 1.170 ccm N (22°, 750 mm). —  $C_5H_6N_3Cl$ . Ber. N 29.15. Gef. N 29.27.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 135. Walter Fuchs: Über ungesättigte Zucker-Komplexe im Holz.

(Vorgetragen in der Sitzung am 14. II. 1927; eingegangen am 2. Februar 1927.)

Eine der späten Meisterleistungen Emil Fischers war die Synthese des Glykals<sup>1)</sup>. Dieses ungesättigte Reduktionsprodukt des Traubenzuckers hat die Formel  $CH_2(OH).CH(OH).CH.CH(OH).CH:CH$ . Derartige Ver-

bindungen kann man sich durch Abspaltung eines Moleküls Wasserstoffperoxyd aus einem Molekül Zucker entstanden denken; und in der Tat gelingt die Rückverwandlung von Hexalen in Zucker, indem man sie nach Bergmann und Schotte<sup>2)</sup> mit Benzomonopersäure behandelt.

Ob man derartigen Verbindungen, Produkten feinsten synthetischer Kunst, jemals in der Natur begegnen würde, konnte man nicht ahnen. Es ergab sich jedoch als letzte Folgerung aus einer weitgespannten theoretischen Erwägung, daß glykal-ähnliche Komplexe in der Natur überaus häufig sein könnten. Nach meiner Theorie der Lignin-Bildung<sup>3)</sup> ist nämlich der Verholungsprozeß, der sich bei allen Landpflanzen in größerem oder geringerem Umfange geltend macht, in seinem chemischen Mechanismus zunächst durch das Auftreten ungesättigter Zucker-Komplexe in

<sup>1)</sup> vergl. K. Hoesch, Emil Fischer, S. 384 ff.    <sup>2)</sup> B. 54, 440 [1921].

<sup>3)</sup> Biochem. Ztschr. 180, 30 [1927].

der Zellwand gekennzeichnet. Die Verholzung der Zellwand soll nach dieser Theorie letzten Endes das Ergebnis der Arbeit von Atmungsfermenten unter anaeroben Bedingungen, sowie bei absterbender Protoplasma-Tätigkeit sein. Hierbei soll aus den ursprünglichen Wandkomponenten Wasserstoff-superoxyd abgespalten werden, wodurch dann hexal-ähnliche Komplexe auftreten müßten.

Diese letzte Folgerung der Theorie erwies sich nun einer experimentellen Prüfung zugänglich. Folgendes war ihr Gedankengang: Holz läßt sich verzuckern. Der Höchstbetrag an Zucker, der bei der sauren Hydrolyse von Holz erhalten werden kann, ist sowohl durch theoretische Berechnung als auch durch praktische Versuche bekannt. Ebenso ist auch die Menge des unter diesen Bedingungen unverzuckerten Anteils, des sog. Lignins, sichergestellt. Wenn nun durch irgend eine Reaktion Hexal-Komplexe in Zucker-Komplexe übergeführt werden können, so muß Holz, welches dieser Reaktion unterworfen worden war, bei darauffolgender saurer Hydrolyse eine gesteigerte Zucker-Ausbeute und eine verminderte Lignin-Ausbeute liefern.

Man könnte meinen, daß eine solche Untersuchung zunächst in isolierten Lignin-Präparaten ihr Material zu finden hätte. Allein eine Betrachtung des Tatsachenmaterials ergab, daß alle bekannten Isolierungsformen des Lignins von dem in der Pflanze enthaltenen genuine Lignin deutlich verschieden sind. Ferner konnte man angesichts der großen Empfindlichkeit des Glykals gegen Mineralsäuren annehmen, daß gerade Hexal-Komplexe des genuine Lignins bei dessen Isolierung Veränderungen nicht zu entgehen vermögen. Daher wurde vorläufig nur mit Holz, und zwar Fichtenholz, gearbeitet und die Behandlung von Lignin-Präparaten erst für späterhin in Aussicht genommen.

Als nun Fichtenholz mit Benzomonopersäure behandelt wurde, ergab sich in der Tat, daß dieses vorbehandelte Holz bei saurer Hydrolyse mehr Zucker und weniger Lignin lieferte als das nicht vorbehandelte. Allerdings waren diese Unterschiede nicht immer sehr deutlich. Die Resultate ließen sich jedoch verbessern, als Nachstehendes bedacht wurde: Man weiß wohl, wieviel Polysaccharide im Holz sind, man weiß auch ferner, wie groß die Menge des unverzuckerbaren Holzanteiles ist; was man jedoch nicht weiß, ist, wie das Lignin mit den anderen Bausteinen der verholzten Zellwand verknüpft ist und welche chemischen oder physikalischen Bindungsverhältnisse in der gewachsenen Membran wirksam sind. Gerade hier konnten aber Umstände sich äußern, welche auch bei völliger Richtigkeit der Grundidee die Bestätigung durch den Versuch zu erschweren vermochten.

Es erschien als das beste, diese Schwierigkeiten rein empirisch und experimentell durch Versuche zu beheben, bei denen der Effekt der Oxydation durch irgendeine Vor- oder Nachbehandlung des Versuchsgutes begünstigt werden sollte. Von rein empirischen Erwägungen aus wurde zunächst sowohl eine Vorbehandlung als auch eine Nachbehandlung einerseits mit verd. Säuren, andererseits mit verd. Laugen in den Kreis der Versuche einbezogen. Hierbei ergab sich das überraschende Resultat, daß eine Vorbehandlung des Holzes mit kalter Schwefelsäure von nur 0.5% Gehalt die Wirkung der anschließenden Oxydation erheblich steigert, ohne das Gewicht des Holzes in mehr als verschwindendem Maße zu beeinträchtigen.

Mehrere Serien von Versuchen wurden zunächst als Parallelversuche in der Weise ausgeführt, daß jeweils 4 Proben, und zwar gewöhnliches Holz, in der Kälte mit Benzomonopersäure behandeltes Holz, mit Schwefelsäure vorbehandeltes und erst hernach mit der Persäure oxydiertes Holz und schließlich Filtrierpapier, untersucht wurden. Diese 4 Proben wurden in völlig gleicher Weise und gleichzeitig mit Schwefelsäure hydrolysiert, worauf dann stets in ein und derselben Probe sowohl der Lignin-Gehalt als auch Art und Menge des Zuckers quantitativ bestimmt wurden. Das Lignin wurde abfiltriert und gewogen. Die Zucker-Lösungen wurden durch Kupferzahl, Polarisation und Vergärbarkeit charakterisiert; auch wurde der Pentosan-Gehalt geprüft.

Diese Parallelversuche ergaben folgendes Bild: In allen Fällen lagen die Lignin-Werte des Fichtenholzes am höchsten, die Zuckerwerte am niedrigsten; dagegen lagen die Lignin-Werte des mit Schwefelsäure vorbehandelten, hernach mit Persäure oxydierten Präparates — kurz Präparat SK genannt — erheblich niedriger, und die Zucker-Werte lagen annähernd in der Mitte zwischen den Zucker-Werten des Holzes und denen des Filtrierpapiers. Es sei indes betont, daß es kaum in einem Falle gelang, den für gewöhnliches Holz angegebenen praktischen Höchstwert von 65% gärfähigen Zucker zu erhalten; vielmehr lag der Zucker-Wert des rohen Holzes, der sich bei der Vergärung ergab, meist bei etwa 60%, der des Präparates SK meist um 70%, der des Filtrierpapiers meist über 90%.

Diese Versuchsserien ergaben jedenfalls als wichtigstes Resultat, daß die bei saurer Hydrolyse von Holz erhältliche Zucker-Ausbeute durch geeignete Vorbehandlung des Holzes mit Benzomonopersäure beträchtlich gesteigert werden konnte. Diese Steigerung beruht, wie sich ferner ergab, auf dem vermehrten Auftreten gärfähigen Zuckers in den Hydrolysen-Lösungen des oxydierten Holzes, wobei es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um Neubildung von Glykose handelt. Der Gehalt an Pentosen war dagegen in den Hydrolysen-Lösungen sowohl des Holzes als auch der Präparate K (s. u.) und SK gering und annähernd der gleiche; es sei erwähnt, daß unter den Bedingungen der Hydrolyse die ursprünglich vorhandenen Pentosane zu einem erheblichen Betrage zerstört wurden.

Das Präparat SK — ganz Ähnliches gilt auch für das Präparat K, welches durch Persäure-Oxydation des Holzes ohne vorherige Behandlung mit Schwefelsäure entsteht — ist äußerlich von gewöhnlichem Holze nicht zu unterscheiden. Es entsteht aus Holz unter Gewichtsverlusten von 3–13%. Im allgemeinen scheint die Oxydation besonders durch Sonnenlicht günstig beeinflußt zu werden. Denn in den Sommermonaten wurden durchwegs besser oxydierte Präparate erhalten, d. h. solche, die nicht nur relativ, sondern natürlich vor allem absolut, erheblich höhere Zucker-Ausbeuten und erheblich niedrigere Lignin-Ausbeuten lieferten, als gewöhnliche Holzproben.

Durch eine Reihe interessanter qualitativer Reaktionen kann man, wie besonders hervorgehoben sei, auch ohne Hydrolyse gewöhnliches Holz vom oxydierten unterscheiden. Fichten-Holz gibt mit konz. Salzsäure eine grüne Färbung. Eine solche Färbung ist für Furan-Körper charakteristisch, und Emil Fischer gibt sie auch für Glykal an. Die Präparate K, und noch mehr SK, bleiben beim Versetzen mit konz. Salzsäure jedoch farblos. Sie zeigen ferner auch die anderen Lignin-Reaktionen nur in veränderter

Weise. Die Anilin-Reaktion bleibt fast ganz aus, ebenso auch die Phloroglucin-Reaktion; die Carbazol-Reaktion ist schwach grün anstatt rotviolett. Auch ist augenfällig, daß K und SK sich leichter verzuckern lassen als gewöhnliche Holzproben; letztere bilden beim Vermischen mit Schwefelsäure von 70 % schwarzgrüne, breiig bleibende Massen, während oxydierte Proben sich mit Schwefelsäure braun färben und in etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. dünnflüssig werden.

Bei Serienversuchen über den Einfluß der absoluten Menge, sowie der Konzentration der Persäure auf die Ergebnisse wurde gefunden, daß durch Variationen in diesen Punkten die Resultate nicht sehr beeinflußt werden. Durch vorsichtiges Arbeiten kann man insbesondere die Substanzverluste ganz allgemein auf etwa 3—4 % herabdrücken. Diese Menge geht in die schwach schwefelsaure Oxydationslösung zum Teil in Form von Säuren und wohl auch Methylalkohol, zum Teil aber auch in Form von Zucker und sogar Polysacchariden, wohl Pentosanen, ein; man findet nämlich in den Oxydationslösungen 1—1.5 % vom ursprünglichen Holzgewicht in Form reduzierender, jedoch nur in Spuren gärfähiger Substanzen, deren Reduktionskraft durch saure Hydrolyse nicht unerheblich gesteigert werden kann.

An sonstigen Resultaten sei noch hervorgehoben, daß unter Umständen auch Cellulose, in Form von Filtrierpapier verwendet, bei der Behandlung mit Persäure-Lösung eine Gewichtsabnahme bis zu 6 % erfährt. Wenn man einmal oxydiertes Holz nochmals mit Persäure-Lösung behandelt, so erfolgt ein merkwürdig starker Angriff, der sich in Gewichtsabnahmen bis zu 15 % bei gleichzeitiger Lignin-Ausbeute in annähernd nur dem gleichen Betrage äußert. Was die isolierten Lignine betrifft, so besitzen sie sehr helle Farbe; ihr Methoxyl-Gehalt beträgt etwa 10 %.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß für das Vorhandensein von Zucker-Komplexen im Lignin auch Arbeiten von E. Schmidt<sup>3)</sup> und mehr noch von E. Hägglund<sup>4)</sup> zu sprechen scheinen. Wenn man die kürzlich erfolgte Klarstellung der Ergebnisse von E. Schmidt auch völlig berücksichtigt<sup>5)</sup>, so bleibt doch die Tatsache bestehen, daß man rein rechnerisch zu dem Schluß kommt, daß bei der Arbeitsweise von E. Schmidt etwa 25 % des ursprünglichen Lignins irgendwie in Angehörige der Zucker-Gruppe verwandelt worden sein können. E. Hägglund fand, daß man vorsichtig bereitete Willstätter-Lignine — aber nur solche! — durch sehr lange und sehr oft wiederholte Hydrolysen zu einem außerordentlich hohen Betrage in Zucker verwandeln kann. Es ist klar — die Auseinandersetzung im einzelnen sei unterlassen —, daß alle diese Befunde vom Standpunkte der hier mitgeteilten Beobachtungen sehr gut verständlich erscheinen.

Zusammenfassend sei hervorgehoben, daß man durch Behandlung von Fichtenholz mit Benzomonopersäure allem Anschein nach vorhandene Hexal-Komplexe in Glykose-Komplexe verwandeln kann, wodurch dann bei saurer Hydrolyse die Ausbeute an Glykose beträchtlich gesteigert erscheint. Man kann die Menge des auf diese Weise erfaßten Lignins auf etwa ein Viertel des gesamten Lignin-Betrages veranschlagen.

<sup>3)</sup> B. 57, 1834 [1924] und früher. <sup>4)</sup> Biochem. Ztschr. 147, 74 [1924].

<sup>5)</sup> W. Fuchs und E. Honsig, B. 59, 2850 [1926].

### Beschreibung der Versuche.

1. Das Rohmaterial: Sägemehl von Fichtenholz wurde mit Benzol-Alkohol 1 : 1 erschöpfend extrahiert und sodann bei 80° getrocknet.

2. Die Benzomonopersäure: Man geht von selbstbereitetem oder auch von käuflichem Benzoylperoxyd Schuchardt aus. Dieses löst man in genügend Äther und versetzt sodann mit einer frisch bereiteten alkoholischen Lösung von Natriumäthylat, wobei man genau die stöchiometrischen Verhältnisse beachtet. Hierauf versetzt man mit so viel Wasser, daß der ausgeschiedene Niederschlag gelöst ist, trennt im Scheidetrichter, füllt mit möglichst wenig Wasser auf und bestimmt den Gehalt der bereiteten Lösung an aktivem Sauerstoff jodometrisch.

3. Die Oxydation: Man übergießt 1–5 g Holz mit Persäure-Lösung, so daß pro g 0.01–0.03 aktiver Sauerstoff vorhanden sind, säuert sodann unter Kühlung und Rühren mit verd. Schwefelsäure sehr vorsichtig an und läßt im Tageslicht 48 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen. Sodann saugt man ab, wäscht erst mit Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther aus. Das wäßrige Filtrat wird aufbewahrt und genau so untersucht wie die sogleich zu besprechenden Hydrolysen-Lösungen der Holzproben.

4. Analyse der Holzproben: Eine abgewogene Substanzmenge wird, am besten in einer starkwandigen Eprouvette, mit der 10-fachen Menge Schwefelsäure von 70 % übergossen und unter häufigem Kneten mit einem abgeplatteten Glasstabe am besten 4 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Sodann verdünnt man mit Wasser auf die Konzentration einer etwa 2.5-proz. Schwefelsäure und erhitzt im Soxhlet-Topf 1 Stde. auf 120°<sup>6)</sup>. Das Lignin der ausgezeichnet filtrierbaren Lösung wird abfiltriert und gewogen, in dem aufgefüllten Filtrat können Reduktionsvermögen, Polarisation, gärfähiger Zucker und Pentosan-Gehalt in üblicher Weise ermittelt werden. Da aber diese Zucker-Lösung etwas dünn ist, wurde ein abgemessener Teil jeweils mit Bariumcarbonat vorsichtig neutralisiert, filtriert, auf ein sehr kleines Volumen eingedampft und auf 10 ccm aufgefüllt. In dieser Lösung wurde der gärfähige Zucker im Apparat von Lohnstein, ferner Polarisation und Reduktionsvermögen bestimmt. Es ist hervorzuheben, daß in diesen konzentrierteren Lösungen meist verhältnismäßig mehr gärfähiger Zucker gefunden wurde, als nach den Kupferzahlen der ursprünglichen verdünnten Lösungen zu schließen gewesen wäre. Die Möglichkeit einer weiteren Spaltung von Dextrinen bei dem Vorgang ist also nicht ganz von der Hand zu weisen.

5. Einiges über die Vorversuche: Bei diesen handelte es sich darum, festzustellen, ob durch eine Vor- oder Nachbehandlung mit verd. Laugen oder Säuren die Wirkung der Oxydation begünstigt werden konnte. Ebenso galt es, festzustellen, ob etwa Oxydation unter Erwärmen auf dem Wasserbade günstigere Ergebnisse verspreche. Bedeutet K das in der Kälte, W das in der Wärme oxydierte Holz, bedeutet ferner A eine Behandlung mit Alkali, S eine Behandlung mit Schwefelsäure, so läßt sich z. B. ein zunächst in der Wärme oxydiertes, hernach mit Alkali behandeltes Präparat als WA bezeichnen. Im Sinne dieser Bezeichnungsweise wurden die Präparate S, A, K, W, KS, WS, SK, SW, KA, WA, AK, AW, hergestellt und untersucht. Die günstigsten Resultate, und zwar die besten Zucker-Ausbeuten bei geringstem Substanzverlust durch die Behandlung, gab das Präparat SK. Dieses war vor der Oxydation in der Kälte 6–8 Stdn. mit Schwefelsäure von 0.5 % Gehalt bei Zimmer-Temperatur digeriert worden.

<sup>6)</sup> Die Arbeitsweise schließt sich eng an die Cellulose-Verzuckerung nach Ost und Wilkening, Chem.-Ztg. **34**, 461 [1910], an.

## 6. Einige Resultate.

	Einwage g	Abnahme durch die Behandlung in %	Lignin in g	Lignin in %	Kupfer- zahl	Glykose in %
Holz .....	0.3273	—	0.0926	28.0	374.9	60.0
K .....	0.3182	3.8	0.0710	22.3	393.8	66.0
SK .....	0.3038	4.5 (0.9)	0.0648	21.3	419.0	70.0
Papier .....	0.3165	—	0.0141	4.4	554.4	88.0

Das Präparat SK hatte bei der Schwefelsäure-Behandlung 0.9% und bei der darauffolgenden Oxydation weitere 4.5% vom ursprünglichen Holzgewicht verloren. Die Kupferzahlen wurden in aliquoten Teilen der Hydrolysen-Lösungen ermittelt und auf die Gesamtlösungen umgerechnet; aus diesen Werten wurden mit Hilfe der Bertrandschen Tabellen — die Bestimmung war auch nach Bertrand erfolgt — % Glykose berechnet.

Als nun der größte Teil der Hydrolysen-Lösungen in der erwähnten Weise auf 10 ccm Flüssigkeit eindampft worden war, wurden im Falle der obigen Serie nachstehende Werte erhalten.

	Gärfähiger Zucker in g	Gärfähiger Zucker in %	Kupferzahl	Glykose %	Spez. Drehung [ $\alpha$ ] <sub>20</sub> <sup>D</sup>
Holz .....	0.2080	63.5	390.0	59.5	+ 44.8°
K .....	0.2400	75.4	458.6	72.3	+ 44.4°
SK .....	0.2320	76.3	491.3	78.0	+ 44.9°
Papier .....	0.3000	94.8	569.5	91.5	+ 45.4°

Zwischen den Werten der beiden Zusammenstellungen sind scheinbare Widersprüche festzustellen. Sie können wohl am besten so gedeutet werden, daß Dextrine vorhanden sind, die beim Eindampfen weiter zerfallen und jedenfalls vergoren werden können. Es sei noch erwähnt, daß die dem Autoklaven entnommenen Lösungen in manchen Fällen durch mehrstündiges Kochen am Rückflußkühler mit Schwefelsäure von 5% Gehalt weiter hydrolysiert wurden. Gelegentlich wurden so nicht unbeträchtliche Steigerungen der Reduktionskraft erzielt, in manchen Fällen traten aber auch merkwürdige Rückgänge ein. Diese Dinge werden noch verfolgt.

Was die Werte der spez. Drehung anlangt, so wurden sie erhalten, indem die bei der Gärung erhaltenen Zahlen, die doch offenbar Glykose sein müssen, in die bekannte Formel eingesetzt wurden. Die so gewonnenen Zahlen liegen nicht unbeträchtlich unter dem als spez. Drehung von Glykose angegebenen Werte von 52.5°. Sie stimmen jedoch recht gut mit dem seinerzeit von Ost und Wilkening erzielten Höchstwerte von 44.8° Drehung für das Hydrolysen-Produkt der reinen Cellulose. Da die Methode von Ost und Wilkening auch in der vorliegenden Arbeit eingehalten wurde und sich hierbei im übrigen gut bewährt hat, muß der sonst auffällige Drehwert eben mit dieser Methode zusammenhängen. Der Versuch, Holzproben nach der Methode von Willstätter mit hochkonzentrierter Salzsäure aufzuschließen, ergab keine gut filtrierbaren und keine gut polarisierbaren Lösungen.

Um den Einfluß der Menge und der Konzentration der Persäure auf die Resultate festzustellen, wurden mit Schwefelsäure vorbehandelte Holzproben mit Mengen von 0.01, 0.02 und 0.03 g aktivem Sauerstoff pro g Holz in Verdünnungen von 100, 150, 200 und 300 ccm untersucht. In allen 12 Fällen wurden jedoch annähernd die gleichen Resultate erzielt; die Schwankungen ließen keine Gesetzmäßigkeit erkennen. Nur dies war offenbar, daß bei diesen in den Wintermonaten ausgeführten Versuchen die Wirkung der Oxydation erheblich schwächer war als bei den Versuchen in den Sommermonaten. In allen 12 Fällen lagen nämlich die Substanzverluste durch die Oxydation bei 3–4 %, die Lignin-Gehalte der oxydierten Proben bei etwa 24 %, die Ausbeuten an gärfähigem Zucker bei etwa 68–70 %. Auch in diesen Fällen lagen die spez. Drehungen um 45°.

Die Farbenreaktionen der oxydierten Proben und einige weitere Resultate wurden bereits angegeben.

Die Untersuchung, bei der mich mein Privatassistent Dr. H. Leopold bestens unterstützt, dauert an.

Brünn, Deutsche Technische Hochschule.

---

### 136. Max Hönig und Walter Fuchs: Zur Kenntnis des Sulfit-Kochprozesses.

(Eingegangen am 2. Februar 1927.)

Schon geraume Zeit weiß man, daß die schweflige Säure in den Ablaugen des Sulfit-Kochprozesses, den sog. Sulfit-Ablaugen, nicht auf einerlei Weise gebunden enthalten ist. Außer in unmittelbar mit Jod titrierbarer Form, als sog. freie und halbgebundene schweflige Säure, ist die Säure in der Ablauge auch in einer mit Jod nicht unmittelbar nachweisbaren Form, an organische Komplexe gebunden, anwesend.

Mit dieser locker gebundenen schwefligen Säure, welche den größten Teil der in der Ablauge überhaupt noch enthaltenen schwefligen Säure ausmacht, haben sich schon vor Jahren Kerp und Wöhler<sup>1)</sup> in einer großen Arbeit beschäftigt. Sie fanden, daß man in einer mit Jod titrierten Lauge neue Mengen schwefliger Säure nachweisen kann, wenn man nach erfolgter Titration längere Zeit (z. B. jeweils 24 Stdn.) stehen läßt und sodann wieder titriert. Auch kann man in der Lauge größere Mengen schwefliger Säure nachweisen, wenn man vor der Titration stark verdünnt. Diese Erscheinungen führen die Autoren auf den Komplex-Zerfall eines organischen Schwefligsäure-Komplexes zurück, und sie kommen zu dem Schluß, daß diese locker gebundene schweflige Säure an die in der Lauge vorhandenen Zuckerarten und Aldehyde gebunden sei. Bei unseren Untersuchungen über die Frage hat sich jedoch ergeben, daß die richtig erkannten Verhältnisse anders zu deuten sind.

In Bestätigung und Wiederholung der älteren Erfahrungen haben wir zunächst eine typische Sulfit-Ablauge näher untersucht. Wenn man eine solche Lauge in etwa 1-proz. alkalischer Lösung in der Kälte oder in der Wärme längere oder kürzere Zeit stehen läßt, hernach ansäuert

---

<sup>1)</sup> Arbeiten Kais. Gesundheitsamt 32, 120–144 [1909].