

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 Wöhler¹⁾ 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

¹⁾ Arbeiten Kais. Gesundheitsamt 32, 120–144 [1909].

und mit Jod titriert, so findet man eine außerordentliche Steigerung des Jod-Verbrauches gegenüber der ursprünglichen Ablauge. Es läßt sich nachweisen, daß das verbrauchte Jod tatsächlich schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt hat, indem man den Vorgang durch Schwefelsäure-Bestimmungen kontrolliert. Jedenfalls findet man auf diese Weise mehr schweflige Säure als durch die Summe der anwesenden Zuckerarten und Aldehydmengen gedeckt werden kann. Diese Differenz wird noch größer, wenn man den sehr starken Komplex-Zerfall der Zucker-Schweflige Säure-Verbindungen berücksichtigt. Auf diesen Punkt haben auch schon Kerp und Wöhler hingewiesen; sie meinen jedoch, daß der Komplex-Zerfall unter den speziellen Bedingungen in der Ablauge eine Zurückdrängung erfahre. Es muß jedoch als einfacher erscheinen, wenn man angesichts des analytischen Materials an eine Beziehung der locker gebundenen schwefligen Säure zu den die Hauptmenge des Trockenrückstandes der Ablauge bildenden Lignin-sulfonsäuren denkt.

Eine eindeutige Entscheidung in dieser Hinsicht brachten uns Erfahrungen, die wir bei der Untersuchung einer sog. vergorenen Ablauge machten. Diese Lauge war durch passend geführte Hefe-Gärung im Großbetriebe von Zucker und durch darauffolgende Destillation auch von ihren flüchtigen Verbindungen befreit worden. In dieser Lauge konnte locker gebundene schweflige Säure überhaupt nicht mehr enthalten sein, wenn die organische Bindung durch die Anwesenheit von Zucker oder flüchtigen Aldehyden bedingt war. Nun fanden wir aber in der Tat, daß die vergorene Lauge etwa ebensoviel organisch gebundene schweflige Säure enthielt, wie die typische Sulfite-Ablauge. Demnach müssen es die Lignin-sulfonsäuren sein, welche die Bindung der schwefligen Säure vermitteln.

Hierbei deuten die analytischen Daten auch auf ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnis zwischen fest gebundenem und locker gebundenem Schwefel in den Lignin-sulfonsäuren hin. Es ist allerdings nicht leicht, anzugeben, wieviel Lignin-sulfonsäuren in der Lauge anwesend sind, da bisher noch keine quantitative Bestimmungsmethode für diese Substanzen bekannt ist. In der Rohlauge besteht zwischen dem Gesamtschwefel des Trockenrückstandes und dem locker gebundenen Schwefel etwa das Verhältnis 2:1. Als wir nun unsere Rohlauge einer sorgfältigen Dialyse unterwarfen, hinterblieb uns dabei Lignin-sulfonsäure in einer Menge von etwa 35% der organischen Laugen-Substanzen und mit einem Schwefel-Gehalt, aus dem das Verhältnis 1:1 für in den Lignin-sulfonsäuren fest gebundenen und in den Ablaugen locker gebundenen Schwefel zu berechnen war.

Fragt man nach dem Ort in dem Molekül der Lignin-sulfonsäuren, welcher die Bindung locker festgehaltener schwefliger Säure ermögliche, so könnte man zunächst an eine Aldehydgruppe denken. Ein solcher Gedanke läge nahe, zumal er in der Literatur sowohl von Klason als auch von Hägglund vertreten wird²⁾. Eine Aldehydgruppe im Komplex der Lignin-sulfonsäuren müßte sich dadurch verraten, daß Lignin-sulfonsäuren Fehlings Lösung reduzieren und Kupferzahlen geben. In der Tat findet sich auch in der Literatur für Lignin-sulfonsäure eine Kupferzahl von mehr als 30 angegeben. Allein, es gelang uns mühelos, durch die oben-

²⁾ vergl. W. Fuchs, Die Chemie des Lignins, S. 183 ff. (Berlin, 1926).

erwähnte sorgfältige Dialyse aus der von uns studierten Ablauge ein Ligninsulfonsäure-Präparat zu bereiten, welches nur die verschwindend kleine Kupferzahl 2 hatte. Deshalb, und auch aus anderen Gründen, kann es nicht als sehr wahrscheinlich betrachtet werden, daß es eine Aldehydgruppe ist, welche die lockere Bindung der schwefligen Säure bewirkt.

Andererseits muß es aber wohl organisch gebundener Sauerstoff sein, welcher die Festhaltung schwefliger Säure vermittelt, da die in Rede stehende schweflige Säure eben doch nur locker gebunden ist. Die Tatsachen scheinen uns daher am besten mit der Theorie des Sulfit-Kochprozesses übereinzustimmen, welche der eine von uns schon vor längerer Zeit in kurzen Zügen³⁾ und in jüngster Zeit etwas ausführlicher⁴⁾ dargelegt hat. Unter der Annahme, daß es tautomer reagierende Phenol-Hydroxyle seien, welche die Bindung der schwefligen Säure in lockerer Form vermitteln und dadurch gleichzeitig auch Anlaß zur Bildung echter Sulfonsäuren geben, finden unsere gesamten Beobachtungen eine allem Anscheine nach in jeder Hinsicht brauchbare Erklärung⁵⁾.

Durch die Anwesenheit der locker gebundenen Säure in der Ablauge wird übrigens auch die Erfahrung erklärlich, daß neutralisierte Sulfit-Ablauge beim Stehen oder Erhitzen wieder saure Reaktion anzunehmen vermag; der Komplex-Zerfall der einbasischen carbonyl-schwefligen Säure liefert ja zweibasische schweflige Säure.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß unsere Beobachtungen neben ihrer theoretischen Auswertung auch eine praktische gestatten, indem sie einen Weg eröffnen, auf welchem die locker gebundene schweflige Säure aus der Lauge wiedergewonnen werden kann.

Beschreibung der Versuche.

Analysen der beiden Sulfit-Ablaugen.

	Lauge Rattimau	Lauge Aschaffenburg
Spez. Gew.	1.0473	1.0389
Grade Beaumé	6.9	5.5
Gehalt an Kalk im Liter	6.816 g	10.057 g
Trockenrückstand im Liter	114.91 g	86.33 g
Kalk im Trockenrückstand in %	5.93	10.06
Schwefel im Trockenrückstand in %	6.29	5.58
Kupferzahl.	32.5	10.0

Bestimmung der schwefligen Säure in den Laugen: Diese Bestimmungen geschahen jodometrisch, wobei zunächst die ursprünglichen Laugen mit Jod titriert wurden. Es wurden immer 25 ccm Lauge zur Titration verwendet und mit Wasser auf etwa das Doppelte verdünnt. Bei Beendigung der Titration wird die hellbraune Farbe etwas dunkler und schlägt schließlich beim Endpunkt in ein sehr dunkles Braungrün um.

³⁾ B. 54, 484 [1921].

⁴⁾ vergl. das in Fußnote 2 genannte Buch, S. 307 ff.

⁵⁾ Über die Theorie des Sulfit-Kochprozesses nach E. Hägglund, C. 1926, II 1478; ferner Papierfabrikant 24, 775 [1926].

Zur Bestimmung der erst durch Kali abspaltbaren schwefligen Säure wurden jeweils 25 ccm Lauge mit je 15 ccm $n/2$ -Alkalilauge entweder in der Kälte oder in der Hitze eine bestimmte Zeit hindurch behandelt, hernach mit Schwefelsäure vorsichtig angesäuert und wie oben titriert. Es wurden folgende Werte erhalten:

	Lauge Rattimau	Lauge Aschaffenburg
Direkte Titration	8.5	8.6 $n/10$ -Jod-Lösung
Alkalisch-machen und sofortiges Ansäuern .	21.0	25.0
Wie oben, Ansäuern: nach 15 Min.	27.8	28.0
„ 1 Stde.	28.0	30.2
„ 2 Stdn.	27.8	36.5
„ 3 „	27.9	34.0
„ 5 Min. Kochen .	35.9	18.5
„ 30 „ „ .	32.9	21.8

Sonstige analytische Daten: Einerseits in den ursprünglichen Lagen, andererseits in denjenigen Proben, welche die höchsten Jodverbrauchs-Zahlen aufwiesen, wurden auch die Schwefelsäure-Gehalte bestimmt; in den vorher mit Jod titrierten Proben — diese Titrationen erfolgten in salzsaurer Lösung — wurde bei dieser Bestimmung natürlich auch die gesamte, durch die vorhergegangene Titration oxydierte, schweflige Säure erfaßt.

	Lauge Rattimau	Lauge Aschaffenburg
25 ccm ursprüngliche Lauge	0.0118 g BaSO_4	0.0702 g BaSO_4
25 ccm mit Alkali behandelte, sodann mit Jod titrierte Lauge	0.4385 g BaSO_4	0.4254 g BaSO_4

Es sei noch erwähnt, daß die Lauge Rattimau wie alle normalen Sulfite-Ablaugen sauer reagierte; 25 ccm Lauge verbrauchten 14.2 ccm n -Alkalilauge zur Neutralisation. Die Lauge aus Aschaffenburg reagierte hingegen schwach alkalisch; in diesem Falle handelt es sich um die Ablauge eines Betriebes, welcher den in der Sulfite-Ablauge enthaltenen Zucker zu Spiritus vergärt. Bei diesem Prozeß muß alle freie Säure vorher mit kohlensaurem Calcium abgestumpft werden, wobei übrigens nach Absicht der Fabrikation die freie schweflige Säure völlig entfernt werden soll.

Herstellung der Lignin-sulfonsäure aus der Lauge Rattimau: 5 l Sulfite-Ablauge von den obigen analytischen Daten aus der Cellulose-Fabrik Rattimau wurden in einem mit Pergamentpapier bespannten Holzgestell erst gegen fließendes Leitungs-, dann gegen destilliertes Wasser so lange dialysiert, bis im Außenwasser mit Fehlingscher Lösung keine Reduktion mehr erfolgte. Dies dauerte etwa 3 Wochen. Sodann wurde der Inhalt des Dialysen-Beutels vorsichtig im Vakuum auf etwas weniger als 1 l eingengt, hernach genau auf 1 l aufgefüllt und diese Stammlösung analysiert.

Vergleich der Schwefel-Gehalte der Rohlauge, der daraus gewonnenen Lignin-sulfonsäuren und der in der Rohlauge locker gebundenen schwefligen Säure: Die aus 5 l Ablauge gewonnene Lösung enthielt 167.82 g Trockensubstanz, deren Schwefel-Gehalt 6.34% und deren Kalk-Gehalt 6.30% betrug. Auch war trotz mehrwöchiger Dialyse noch immer locker gebundene schweflige Säure nachweisbar; nach dem Ergebnis der Jod-Titration enthielt 1 g Subst. gemäß einem Jodverbrauch von 3.4 ccm nach der beschriebenen Behandlung 0.0109 g locker gebundene schweflige Säure. Hieraus und aus dem Umstande, daß wir in der ursprünglichen Ablauge einen maximalen Komplex-Zerfall von etwa 25% fanden, ist die große Beständigkeit der Komplexverbindung ersichtlich.

Nach den mitgeteilten analytischen Daten läßt sich nun berechnen, daß 1 l Rohlauge 7.23 g Gesamt-Schwefel im Trockenrückstand und 2.35 g Schwefel in Form locker gebundener schwefliger Säure enthält, sowie daß die aus 1 l durch Dialyse zu gewinnenden 33.56 g Lignin-sulfonsäuren 2.13 g Schwefel enthalten, von welchem 0.18 g Schwefel als Schwefeldioxyd locker gebunden sind.

Zu diesen Zahlen ist zu bemerken, daß im Schwefel-Wert der Rohlauge auch der gesamte anorganisch gebundene Schwefel der Ablauge enthalten ist, ferner, da die Komplexverbindung beim Eindampfen nur zum geringen Teile zerfällt und das beim Zerfall entstehende saure Calciumsulfid zumindest mit der Hälfte seines Schwefels im Trockenrückstand verbleibt, auch der größte Teil des komplex gebundenen Schwefels. Was endlich die Menge des dialysierten Präparates betrifft, so ist sie offenbar zu gering ausgefallen, und in der Tat wurden bei anderen Dialysen auch beträchtlich höhere Ausbeuten erzielt. Andererseits ist aber auch noch nach der Dialyse locker gebundener Schwefel nachweisbar. Unter Berücksichtigung auch aller dieser Umstände kommt man zu dem Resultat, daß das Verhältnis zwischen locker gebundenem Schwefel und fest gebundenem Schwefel in den Lignin-sulfonsäuren sehr angenähert wie 1:1 ist.

Brünn, Deutsche Technische Hochschule.

137. Th. Sabalitschka und W. Moses †:

Einfluß des Adsorptionsvermögens des Trägers auf die katalytische Aktivität von Metall-Träger-Katalysatoren.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Januar 1927.)

Die heterogene Katalyse spielt sich im „Kontakt“ mit der Oberfläche der Katalysator-Substanz ab. Der Phasen-Unterschied zwischen Katalysator und reagierender Substanz bedingt eine mehr und weniger große Grenzfläche zwischen den beiden Phasen, wodurch notwendig die Erscheinung der Adsorption auftreten muß. Die stets auftretende Adsorption ist nun nicht ein zufälliger Begleitumstand der heterogenen Katalyse, sondern sie wird für manche Katalyse als ausreichende Bedingung für das Zustandekommen der katalytischen Reaktions-Beschleunigung angesehen oder ihr mindestens dabei eine Rolle zuerkannt. Von den zahlreichen Forschern, welche die Adsorption mehr oder weniger als notwendiges Erfordernis