

Die Übereinstimmung wird sogar noch besser, wenn wir berücksichtigen, daß nicht alle Kupfer-Teilchen 1.5μ groß, sondern nicht wenige noch etwas kleiner sind.

Wir haben auch mit anderen Niederschlägen dieselbe Rechnung durchgeführt und ebenso günstige Resultate gefunden.

Ein Zusatz von 0.1% Gelatine zum sauren Kupferbade macht die Kupfer-Teilchen so klein, daß sie unterm Mikroskop nicht mehr einzeln gesehen, geschweige denn gezählt werden können. Aus cyankalischem Kupfer-Bade erhielten wir mit 8 mA in 5 Min. einen gleichmäßigen Kupfer-Überzug, in welchem einzelne Teilchen ebenfalls nicht zu sehen waren; die überschlägige Rechnung ergibt hier, daß der gleichmäßige Kupfer-Überzug nur 0.05μ dick ist. Krystalle von 0.05μ Größe können wir aber auch im besten Mikroskop unter günstigsten Bedingungen nicht mehr erkennen.

Ich führe diese Untersuchungen nach Möglichkeit weiter fort und gedenke, sie auch auf andere Metalle auszudehnen.

Charlottenburg, den 17. XI. 1928.

8. Erik Hägglund: Über den Einfluß von Zuckerarten auf die Stabilität von Bisulfit-Lösungen.

(Eingegangen am 17. November 1928.)

In einer vorläufigen Mitteilung habe ich den Einfluß von Zuckern auf die Stabilität des Sulfits kurz erwähnt¹⁾. Wir fanden, daß Glucose in einer Konzentration von 2 g in 100 ccm SO_2 -Lösung von Natriumbisulfit entspr. der Analyse: $\text{Na}_2\text{O} = 1\%$, $\text{SO}_2 = 4\%$, die bekannte Zerfallsreaktion $3\text{H}_2\text{SO}_3 = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$, beschleunigt. In dem Moment, in dem sich Schwefel abzuscheiden beginnt, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit weiter, und zwar durch die dauernd neugebildeten Mengen Schwefel in immer stärkerem Ausmaße. Die Reaktion verläuft in vorliegendem Falle nicht quantitativ. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt schließlich infolge der Erhöhung der Acidität rasch ab²⁾.

Für die Sulfit-Zellstoff-Kochung ist es wichtig, daß das Sulfit möglichst stabil bleibt, denn in dem Maße wie das Alkali von stärkeren Säuren in Beschlag genommen wird, hört die Pufferwirkung der Kochsäure auf, und die Acidität kann schließlich so groß werden, daß die Lignosulfonsäure in der festen Phase (dem Zellstoff) auf einmal unter Dunkelfärbung verharzt (Schwarzkochung). Aber auch in den Fällen, in denen die Kochung vorher abgebrochen wird, ist es für die Qualität des Stoffs nachteilig, wenn infolge der Schwefelsäure-Bildung die Acidität der Kochsäure zu hoch ansteigt. Infolgedessen muß man befürchten, daß bei dem Aufschluß mit durch sogenanntes „Überlaugen“ erhaltenen Kochsäuren, die von vornherein mehr oder weniger große Mengen Zucker enthalten, die Qualität des Zellstoffs unter Umständen leiden wird. Dies haben wir auch bestätigen können³⁾.

¹⁾ Ingenjörsvetenskaps-Akademiens meddelanden 1928, No. 86.

²⁾ vergl. hierzu Foerster und Mitarbeiter, Ztschr. anorgan. Chem. 128, 245 [1923].

³⁾ Hägglund, Papierfabrikant 24, 657 [1928].

In 5 Druckgefäß aus Glas wurden je 3 g Glucose eingewogen und dazu je 150 ccm Sulfit-Lösung, entspr. der Analyse: 4.02 g SO₂, 1.00 g Na₂O bzw. 0.082 g H₂SO₄ in 100 ccm, zugesetzt und auf 135° erhitzt. Zur Erreichung der Höchsttemperatur war eine Zeit von 6 Stdn. erforderlich. Das erste Rohr wurde bei Erreichung von 135° (6 Stdn.), die anderen nach 9, 12, 15 und 18 Stdn. aus dem Heizbad herausgenommen. In demselben Bade waren auch Rohre, die nur Sulfit-Lösung, aber keinen Zucker enthielten. Diese wurden zu derselben Zeit wie die früher genannten aus dem Heizbade herausgeholt und abgekühlt.

Die Resultate der Untersuchungen sind in der Tabelle I zusammengestellt und in der Fig. I (S. 86) graphisch wiedergegeben.

Tabelle I.

| Dauer des Erhitzen in Stdn. | g in 100 ccm | | | | | | | | | | Verhältnis S:2H ₂ SO ₄ (theoret.: 0.164) | |
|-----------------------------|--|------------|---------------|------------|-------------|------------|--------------------------------|------------|--------|------|--|--|
| | Direkt mit Jod titriert. SO ₂ | | Schwefelsäure | | Schwefel | | „Lose gebund.“ SO ₂ | | Zucker | | | |
| | Ohne Zucker | mit Zucker | ohne Zucker | mit Zucker | ohne Zucker | mit Zucker | ohne Zucker | mit Zucker | | | | |
| 0 | — | — | — | — | 0.082 | — | — | — | — | 1.99 | — | |
| 6 | 3.67 | 3.41 | 0.15 | 0.19 | — | — | — | — | 0.17 | 1.53 | — | |
| 9 | — | 3.14 | — | 0.36 | — | — | — | — | 0.19 | 1.13 | — | |
| 12 | 3.47 | 0.85 | 0.23 | 2.14 | — | — | 0.08 | — | 0.33 | 1.16 | — | |
| 15 | — | 0.73 | — | 2.79 | — | — | 0.41 | — | 0.18 | 1.00 | — | |
| 18 | 3.39 | 0.49 | 0.32 | 3.24 | — | — | 0.535 | — | 0.07 | 0.89 | 0.165 | |

Nach einer Zeit von etwa 10—11 Stdn., nachdem das Erhitzen 4—5 Stdn. bei Maximal-Temperatur gedauert hat, fällt der Gehalt an SO₂ plötzlich, und gleichzeitig steigt die Schwefelsäure-Menge schnell an. In diesem Moment bemerkt man auch ein rasches Ansteigen des Gehaltes an „lose gebundener schwefliger Säure“. Er geht aber später stark zurück. Wir haben gefunden, daß in diesem Stadium des SO₂-Zerfalls erhebliche Mengen Dithionsäure und eventuell auch Polythionsäuren in der Lösung vorhanden sind, die bekanntlich Zwischenstufen des Übergangs von schwefliger Säure in Schwefelsäure bilden.

Vergleichen wir die Stabilität der Bisulfit-Lösungen ohne Zucker-Zusatz, so sehen wir wohl, daß in dem Falle auch nach 18 Stdn. die SO₂-Konzentration zurückgegangen ist, aber nur ungefähr so viel wie nach 6 Stdn. bei Anwesenheit von Zucker. Dementsprechend steigt auch der Schwefelsäure-Gehalt der Lösung nur sehr langsam an.

Der Zucker-Gehalt nimmt im Laufe des Erhitzen, sofern die Reduktion der Fehlingschen Lösung dafür maßgeblich ist, dauernd ab und beträgt nach 18 Stdn. kaum mehr als die Hälfte des ursprünglichen. Wir haben allen Grund zu der Annahme, daß dieser Rückgang nur scheinbar ist und nicht auf einen Abbau, sondern auf eine Oxydation des Zuckers zurückzuführen ist. Darüber soll demnächst Näheres berichtet werden.

Um diese Frage näher zu erforschen, haben wir ferner den Einfluß des Sulfit-Gehaltes bei gleichbleibender Konzentration an „Gesamt-SO₂“ und Zucker auf die Zerfallsreaktion untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 2 und Fig. 2 wiedergegeben.

Zur Beleuchtung des Einflusses von Zuckern auf den Zerfall des Sulfits sei zunächst folgender Versuch mit Glucose angeführt.

Ta-

Zusammensetzung der Sulfit-

I $\text{SO}_2 = 4.20$; $\text{Na}_2\text{O} = 0.53$; 2 g Glucose
III $\text{SO}_2 = 4.26$; $\text{Na}_2\text{O} = 1.48$; 2 g Glucose

| Dauer des Erhitzen in Stdn. | Direkt mit Jod titriert. SO_2 | | | | Schwefelsäure | | | | Schwefel | |
|-----------------------------|--|------|------|------|---------------|------|------|------|----------|-------|
| | I | II | III | IV | I | II | III | IV | I | II |
| 6 | 3.49 | 3.65 | 3.52 | — | 0.35 | 0.45 | 0.49 | — | — | — |
| 9 | 1.76 | 1.22 | 0.38 | — | 1.90 | 2.72 | 2.90 | — | 0.196 | 0.305 |
| 12 | 1.41 | 0.90 | 0.19 | 3.58 | 2.34 | 3.26 | 3.77 | 0.65 | 0.377 | 0.524 |

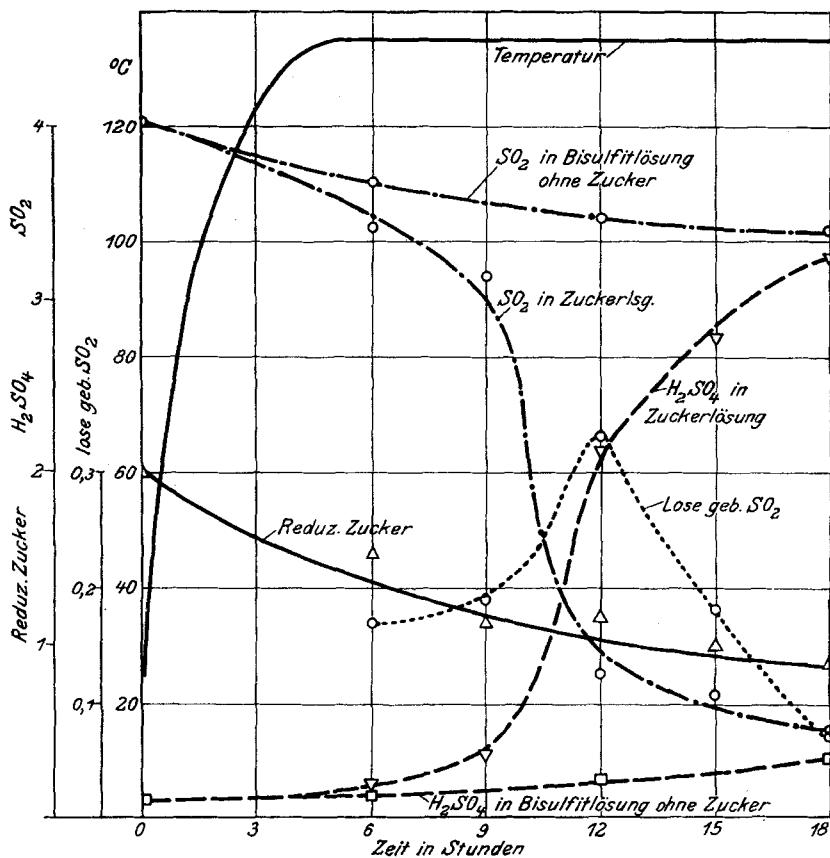


Fig. 1.

Es ist aus den Kurven und Zahlen ersichtlich, daß je größer die Sulfit-Konzentration ist, um so labiler die Bisulfit-Lösungen sind, also genau so, wie man es zu erwarten hätte, wenn die Lösungen frei von Zucker wären.

Daß die Konzentration des Zuckers die Geschwindigkeit des Zerfalles beeinflussen würde, war ja von vornherein zu erwarten. (Tab. 3.)

belle 2.

Lösungen in g/100 ccm:

$\text{II SO}_2 = 4.35$; $\text{Na}_2\text{O} = 1.09$; 2 g Glucose
 $\text{IV SO}_2 = 4.26$; $\text{Na}_2\text{O} = 1.48$; kein Zucker.

| Schwefel | | „Lose gebund.“ SO_2 | | | | Zucker | | | Verhältnis S: $2\text{H}_2\text{SO}_4$ (theoret.: 0.164) | | |
|----------|----|------------------------------|------|------|------|--------|------|------|---|-------|-------|
| III | IV | I | II | III | IV | I | II | III | I | II | III |
| — | — | 0.10 | 0.13 | 0.16 | — | 1.04 | 0.85 | 0.77 | — | — | — |
| 0.317 | — | 0.18 | 0.26 | 0.42 | — | 0.91 | 0.81 | 0.54 | 0.101 | 0.112 | 0.109 |
| 0.612 | — | 0.10 | 0.13 | 0.16 | 0.10 | 0.85 | 0.71 | 0.47 | 0.161 | 0.161 | 0.162 |

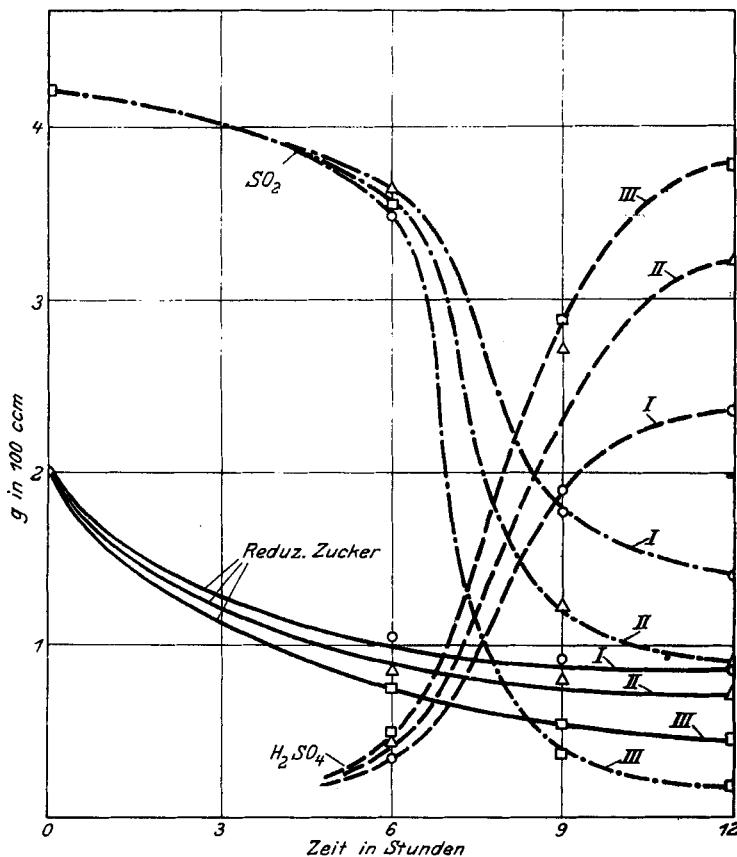


Fig. 2.

Wir haben uns weiter die Frage gestellt, ob die erwähnte katalytische Wirkung nur der Glucose eigen ist, oder ob auch andere Zuckerarten denselben Effekt hervorrufen. Zu diesem Zweck untersuchten wir Mannose, Xylose, Arabinose und Fructose. Dabei wurde die Wirkung jedesmal mit derjenigen von Glucose verglichen. In den Tabellen 4 - 6 sind die Er-

gebnisse der vergleichenden Versuche mit den ersten der drei genannten Zuckerarten in 1-proz. Konzentration angegeben.

Tabelle 3.

| Dauer des Erhitzen in Stdn. | g in 100 ccm | | | | | |
|-----------------------------|---|-------------|-------------|---------------|-------------|-------------|
| | Direkt mit Jod titriert. SO_2 $\text{Na}_2\text{O} = 1.1\%$ | | | Schwefelsäure | | |
| | Ohne Zucker | 1 % Glucose | 3 % Glucose | Ohne Zucker | 1 % Glucose | 3 % Glucose |
| 0 | 4.20 | 4.20 | 4.20 | — | — | — |
| 6 | 3.87 | 3.62 | 0.67 | 0.31 | 0.41 | 2.93 |
| 12 | — | 3.08 | 0.53 | — | 0.88 | 3.23 |
| 18 | 3.84 | 0.74 | 0.40 | 0.35 | 3.16 | 3.77 |

Tabelle 4.

Glucose und Mannose.

| Dauer des Erhitzen in Stdn. | g in 100 ccm | | | | | | | | | |
|-----------------------------|---|---------|---------------|---------|----------|---------|------------------------------|---------|---------|---------|
| | Direkt mit Jod titriert. SO_2 , $\text{Na}_2\text{O} = 1.23\%$ | | Schwefelsäure | | Schwefel | | „Lose gebund.“ SO_2 | | Zucker | |
| | Glucose | Mannose | Glucose | Mannose | Glucose | Mannose | Glucose | Mannose | Glucose | Mannose |
| 0 | 4.2 | 4.2 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 8 | 3.88 | 3.84 | 0.35 | 0.36 | — | — | 0.15 | 0.15 | 0.564 | 0.581 |
| 11 | 3.46 | 3.71 | 0.50 | 0.51 | — | — | 0.18 | 0.18 | 0.483 | 0.411 |
| 14 | 0.71 | 3.57 | 2.43 | 0.61 | — | — | 0.52 | 0.18 | 0.420 | 0.384 |
| 17 | 0.32 | 0.37 | 3.52 | 2.94 | 0.48 | 0.22 | 0.94 | 0.35 | 0.241 | 0.366 |
| 20 | 0.21 | 0.27 | 3.63 | 3.49 | 0.49 | 0.31 | 0.40 | 0.24 | 0.206 | 0.339 |

Tabelle 5.

Glucose und Xylose.

| Dauer des Erhitzen in Stdn. | g in 100 ccm | | | | | | | | | | Verhältnis $\text{S} : 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ (theoret. 0.164) | |
|-----------------------------|--|--------|---------------|--------|----------|--------|--------------------------------|--------|---------|--------|--|--|
| | Direkt mit Jod titriert. SO_2 | | Schwefelsäure | | Schwefel | | „Lose gebunden.“ SO_2 | | Zucker | | | |
| | Glucose | Xylose | Glucose | Xylose | Glucose | Xylose | Glucose | Xylose | Glucose | Xylose | | |
| 0 | 4.30 | 4.30 | — | — | — | — | — | — | 1.0 | 1.0 | — | |
| 8 | 3.50 | 3.25 | 0.46 | 0.50 | — | — | 0.12 | 0.20 | 0.572 | 0.546 | — | |
| 11 | 0.76 | 0.61 | 2.44 | 2.63 | 0.09 | 0.17 | 0.49 | 0.51 | 0.438 | 0.443 | — | |
| 14 | 0.49 | 0.37 | 3.26 | 3.40 | 0.46 | 0.56 | 0.24 | 0.21 | 0.256 | 0.264 | — | |
| 17 | 0.33 | 0.29 | 3.71 | 3.73 | 0.56 | 0.59 | 0.15 | 0.12 | 0.224 | 0.214 | — | |
| 24 | 0.25 | 0.20 | 3.72 | 3.77 | 0.62 | 0.62 | 0.06 | 0.06 | 0.191 | 0.161 | 0.164 | |

Tabelle 6.
Glucose und Arabinose.

| Dauer des Erhitzen in Std. | g in 100 ccm | | | | | | | | | |
|----------------------------|--|--------|---------------|--------|----------|--------|------------------------------|------|--------|-------|
| | Direkt mit Jod titriert. $\text{SO}_2 \text{Na}_2\text{O} = 1.0 \text{ g}$ | | Schwefelsäure | | Schwefel | | „Lose gebund.“ SO_2 | | Zucker | |
| | Glu- | Arabi- | Glu- | Arabi- | Glu- | Arabi- | Glu- | Ara- | Glu- | Ara- |
| 0 | 4.2 | 4.2 | — | — | — | — | — | — | 1.0 | 1.0 |
| 8 | 3.60 | 3.78 | 0.39 | 0.45 | — | — | 0.09 | 0.15 | 0.570 | 0.500 |
| 11 | 3.49 | 3.01 | 0.53 | 0.80 | — | — | 0.11 | 0.18 | 0.535 | 0.464 |
| 14 | 0.80 | 0.58 | 2.44 | 3.02 | — | 0.31 | 0.46 | 0.30 | 0.518 | 0.446 |
| 17 | 0.55 | 0.45 | 3.15 | 3.38 | 0.26 | 0.46 | 0.27 | 0.11 | 0.250 | 0.393 |
| 20 | 0.45 | 0.37 | 3.51 | 3.56 | 0.50 | 0.56 | 0.14 | 0.12 | 0.214 | 0.268 |

Tabelle 7.
Glucose und Fructose.

| Dauer des Erhitzen in Std. | g in 100 ccm | | | | | | | | | |
|----------------------------|---|-------|---------------|-------|----------|-------|------------------------------|-------|--------|-------|
| | Direkt mit Jod titriert. $\text{SO}_2 \text{Na}_2\text{O} = 1.05 \text{ g}$ | | Schwefelsäure | | Schwefel | | „Lose gebund.“ SO_2 | | Zucker | |
| | Glu- | Fruc- | Glu- | Fruc- | Glu- | Fruc- | Glu- | Fruc- | Glu- | Fruc- |
| 0 | 4.20 | 4.20 | — | — | — | — | — | — | 1.0 | 1.0 |
| 12*) | 3.30 | 3.40 | — | — | — | — | 0.13 | 0.13 | 0.632 | 0.532 |
| 15 | 0.67 | 3.20 | 3.26 | 0.54 | 0.298 | — | 0.32 | 0.16 | 0.586 | 0.507 |
| 17 | 0.51 | 1.54 | 3.67 | 1.93 | 0.520 | — | 0.13 | 0.38 | 0.506 | 0.484 |
| 20 | 0.42 | 0.51 | 3.80 | 3.47 | 0.582 | 0.357 | 0.06 | 0.29 | 0.397 | 0.438 |
| 23 | 0.22 | 0.16 | 4.10 | 3.91 | 0.618 | 0.553 | 0.03 | 0.10 | 0.253 | 0.426 |

*) 4 Std. auf Maximaltemperatur 135°.

Aus den Tabellen 4—7 ergibt sich, daß der katalytische Effekt der untersuchten Aldosen ungefähr gleich stark ist. Bedeutend schwächer ist die Wirkung der Fructose. Der spontane Zerfall tritt unter den angegebenen Bedingungen erst etwa 3 Std. später ein als bei Anwendung von Glucose. Daß auch Fructose die Stabilität des Sulfits beeinflußt, davon haben wir uns durch Vergleichsversuche mit zucker-freien Bisulfit-Lösungen überzeugt.

Es ist gegebenenfalls sehr wahrscheinlich, daß die Beschleunigung der Sulfit-Zersetzung durch Zucker auf der reaktionsfähigen Carbonylgruppe derselben beruht. Daß die Schwefelsäure nicht dadurch gebildet wird, daß schweflige Säure die Zuckerarten reduziert, ist sicher. Die „katalytische“ Wirkung erstreckt sich offenbar im wesentlichen auf die erleichterte Bildung von solchen Zwischenprodukten des Sulfit-Umsatzes, insbesondere Thiosulfat-Ionen, welche die Zersetzung vermitteln und beschleunigen. Dafür ist aber die Reduktion eines Teiles unter Oxydation eines anderen Teiles

der schwefligen Säure bzw. Bisulfit-Ionen erforderlich, was nach Foerster (a. a. O.) in der folgenden Weise vor sich gehen könnte: $4\text{HSO}_3' \rightarrow 2\text{SO}_4'' + \text{S}_2\text{O}_3'' + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$. Es ist durchaus denkbar, daß die betreffende Reaktion durch Bildung von Bisulfit-Verbindungen der Zucker erleichtert wird. Da Fructose, wie es scheint, schwieriger mit Bisulfit reagiert als Aldosen, könnte man auch so das etwas abweichende Verhalten dieser Zuckerart verstehen. Wir haben begründeten Anlaß zu vermuten, daß die Zucker-Carbonyle die schweflige Säure unter den angegebenen Versuchsbedingungen unter Bildung von Aldonsäuren reduzieren. Um wirksame Mengen Zwischenprodukte der Sulfit-Zersetzung zu erzeugen, ist gegebenenfalls nur eine geringe Umsetzung erforderlich.

Zusammenfassung.

Die bekannte Reaktion: $3\text{HSO}_3' \rightarrow 2\text{SO}_4'' + \text{H}^+ + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ wird von Zuckertypen positiv katalytisch beschleunigt, wobei Aldosen, wie Glucose, Mannose, Arabinose und Xylose, stärker wirken als Fructose. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist außer von der Temperatur von dem Sulfit-Gehalt bzw. der Acidität und von der Zuckerkonzentration abhängig. Die Ursachen des katalytischen Effektes werden diskutiert. Bei der Zellstoff-Fabrikation nach dem Sulfit-Verfahren kann der erwähnte katalytische Effekt sich unter Umständen unangenehm bemerkbar machen.

Bei den vorliegenden experimentellen Untersuchungen wurde ich von den HHrn. Dipl.-Ing. T. Johnson und S. Silander in bester Weise unterstützt.

Åbo (Finnland), Chem. Institut d. Akademie.

9. Alfred Stock und Erich Pohland: Borwasserstoffe, XII.¹⁾: Zur Kenntnis des $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$.

Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.

(Eingegangen am 22. November 1928.)

Von den niedrigmolekularen, rein darstellbaren Borhydriden verdiente das feste, leicht sublimierbare $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ weitere Bearbeitung. Die erste Untersuchung²⁾, für die nur ganz wenig Material zur Verfügung stand, hatte sich sehr beschränken müssen und befriedigte auch hinsichtlich der Analyse noch nicht vollständig.

$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ entsteht bei der Darstellung des B_2H_6 durch Erhitzen von B_4H_{10} auf 100° als Nebenprodukt, neben Spuren von B_5H_9 und „ B_5H_{10} “ und neben verschiedenen nicht-flüchtigen Hydriden. Die letzte Verarbeitung von B_4H_{10} „in großem Maßstabe“³⁾, bei der wir 6 g B_4H_{10} (aus 4 kg „Magnesiumborid“) in vier 2-l-Einschlußrohren erwärmen und fast $1\frac{1}{2}$ l B_2H_6 -Gas gewannen, lieferte uns auch reichlichere Mengen (insgesamt 400 mg) $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$. Die Rohre hatten nach Entnahme des B_2H_6 und des unveränderten B_4H_{10} vier Jahre lang evakuiert gestanden. Beim Öffnen⁴⁾ zeigte sich, daß sie

¹⁾ XI.: B. 59, 2226 [1926].

²⁾ III.: A. Stock, K. Friedericci und O. Prieß, B. 46, 3359 [1913].

³⁾ Beschreibung: VII.: A. Stock und W. Siecke, B. 57, 562 [1924].

⁴⁾ Wir benutzten wieder durchweg unser „Vakuum-Verfahren“, bei dem die Substanzen nur mit Glas und Quecksilber in Berührung kommen.