

meinen hemicellulosereiche Zellstoffe geringe Reaktionsfähigkeit besitzen, ist so zu erklären, daß Zellstoffe mangelnder Reaktionsfähigkeit infolge ihres geringeren Aufschlußgrades oder der geringeren oxydativ-alkalischen Einwirkung bei der Bleiche oder aus beiden Gründen zwangsläufig noch größere Mengen dieser chemischen Beimengungen enthalten. Diese sind somit nicht Ursache der mangelnden Reaktionsfähigkeit, sondern Begleiterscheinung eines bestimmten Erhaltungsgrades der ursprünglichen Feinstruktur der Holzfasern, die um so weniger reaktionsfreudig sind, desto besser ihre vorgebildete Feinstruktur bei der Aufbereitung erhalten blieb.

Beschreibung der Versuche

Pentosan-Bestimmung nach Jayme u. Sarten (HBr-Methode, Fakto 1,375¹¹). Bei Präparaten mit sehr geringem Pentosan-Gehalt wurden größere Einwaagen bis zu 5 g angewandt.

Die Mannan-Bestimmung wurde in Anlehnung an die Methode von Hägglund u. Bratt¹²) mit folgenden Änderungen ausgeführt: Die vorgeschriebenen 4 Stunden reichten für die Verzuckerung mit 72 Gew.-%iger Schwefelsäure nicht in allen Fällen aus. Deshalb wurde die Verzuckerungsdauer auf 6 Stunden erhöht. Die zeitraubende Neutralisation mit Bariumcarbonat wurde durch

¹¹) G. Jayme u. P. Sarten., „Über die quantitative Bestimmung von Furfurol, Pentosen und Pentosanen“. Biochem. Z. 310, I [1941].

¹²) G. Hägglund u. L. C. Bratt. Svensk kem. Tidskr. 48, 125 [1936]. Vgl. G. Hägglund: Holzchemie 2. Aufl. S. 109, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1939.

eine besondere Apparatur abgekürzt. In einem 3 l fassenden Weithals-Rundkolben aus Jenaer Glas wurde die 6stündige Verzuckerung unter Kochen am Rückflußkühler vorgenommen. Dieser wurde dann gegen einen Tropftrichter ausgewechselt, in dem sich eine Bariumcarbonat-Aufschlämung befand. Durch eine weitere Öffnung wurde das Gefäß evakuiert und durch eine dritte Öffnung soviel Luft eingelassen, daß sich die Lösung bei stetigem Rühren unter einem gewissen Unterdruck befand. Mit Hilfe dieses wurde die Bariumcarbonat-Aufschlämung in das Gefäß eingesaugt. Das hierbei entstehende CO₂ unterbindet die Bariumcarbonat-Zufuhr. Es wurde dann wiederum Unterdruck hergestellt usw. Mittels eines Probe-Entnahmestabes wurde der Endpunkt der Neutralisation festgestellt (blaues Lakmuspapier muß gerötet, rotes Kongo-papier nicht gebläut werden). Auf diese Art und Weise konnte die Zeit für die Neutralisation auf 5 bis 15 min erniedrigt werden. Um einen schnell filterbaren, grobkörnigen Niederschlag zu erhalten, wurde unter gutem Durchröhren noch 15 min lang erhitzt. Die Filtration der gesamten Lösung dauerte dann nicht länger als 15 min. Bei der Fällung des Mannosephenylhydrazons wurde durch Kratzen an der Wand des Erlenmeyerkolbens die Ausscheidung des größten Teils des Hydrazons sehr beschleunigt. Bevor die Lösung weitere 24 Stunden stehen blieb, wurde sie in dem Erlenmeyer mit aufgesetztem Schliffstopfen so lange evakuiert, als Gasblasen aus der Lösung entwichen. Auf diese Weise wurden stets rein gelbe Niederschläge erhalten. Um die Bedingungen für alle Mannan-Bestimmungen gleich zu halten, wurden im übrigen für alle Versuche folgende Mengen angewandt: 5 bis 5,4 g luto Zellstoff, 0,6 bis 0,7 g zugesetzte Mannose, 8 cm³ 25%ige Essigsäure, 5 cm³ Phenylhydrazin. Die Trocknung des Hydrazons erfolgte bei 95°C.

Eingeg. am 9. Sept. 1946. [A 64].

Analytisch-technische Untersuchungen

Reihenbestimmung von aktiven Wasserstoffatomen nach der Methode von Zerewitinoff

Von Dr. L. HORNER und Dipl. chem. GERDA EHRICH,

ausgeführt im Deutschen Forschungsinstitut für Kunststoffe, Frankfurt a. M.

Zur Bestimmung von aktiven Wasserstoffatomen stehen heute zwei verschiedene Methoden zur Verfügung: 1. Die Umsetzung von metallorganischen Verbindungen mit anschließender volumetrischer Bestimmung des entbundenen, leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffs. 2. Der Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium durch Lösen des zu prüfenden Stoffes in schwerem Wasser mit darauffolgender Bestimmung des Deuteriums im Verbrennungswasser der Verbindung¹). Von diesen beiden Methoden hat sich auch heute noch die alte klassische Arbeitsweise im analytischen Laboratorium behaupten können. Sie wurde durch H. Roth zu einer Mikromethode ausgebildet und liefert bei Einhaltung der beschriebenen Vorsichtsmaßregeln in der Hand eines erfahrenen Analytikers zuverlässige Werte²).

Wenn es sich jedoch darum handelt, Reihenbestimmungen durchzuführen und genügend Substanz zur Verfügung steht, dann sind die üblichen Apparate unzweckmäßig und zeitraubend. Daraus wurde von uns ein neuer Apparat konstruiert, der ein wesentlich rascheres und bequemeres Arbeiten gestattet, als es mit der bislang bekannten Ausführungsform dieser Methode zu erreichen ist. Eine beträchtliche Zeiteinsparung kann man mit der hier beschriebenen Apparatur dadurch erreichen, daß man in ein Reaktionsgefäß mit überschüssigem Grignard-Reagens durch eine Bürette Lösungen bekannter Konzentration zutropfen läßt und die entwickelte Methan-Menge mißt. Der Vorzug dieses Apparates besteht demnach in der Möglichkeit, mehrere Bestimmungen – auch verschiedener Substanzen – im gleichen Reaktionsgefäß hintereinander vorzunehmen. Die Leistungsfähigkeit der Apparatur ist in dieser Beziehung praktisch allein durch die Größe des Reaktionsgefäßes und die Menge des Grignard-Reagens begrenzt.

Beschreibung der Apparatur

An einem Zweischenkelstück A sitzt das Reaktionsgefäß B und der Abtropfstutzen C. Der mittlere Teil des Zweischenkelstückes ist ausgebaucht, so daß der gebogene Auslauf der Bürette D durch eine Drehung bequem von einem Schenkel über den anderen gebracht werden kann. Der seitliche Ansatz E führt über einen dichten Gummischlauch zu einer 100 cm³-Bürette F mit Quecksilber als Absperrflüssigkeit und Niveaugefäß. Die durch Hähne absperrbaren Ansätze

G und H dienen zum Durchspülen der Apparatur mit reinem Stickstoff. Die Bürette D fasst 25 cm³ und trägt zum Schutz des Inhalts gegen Feuchtigkeit

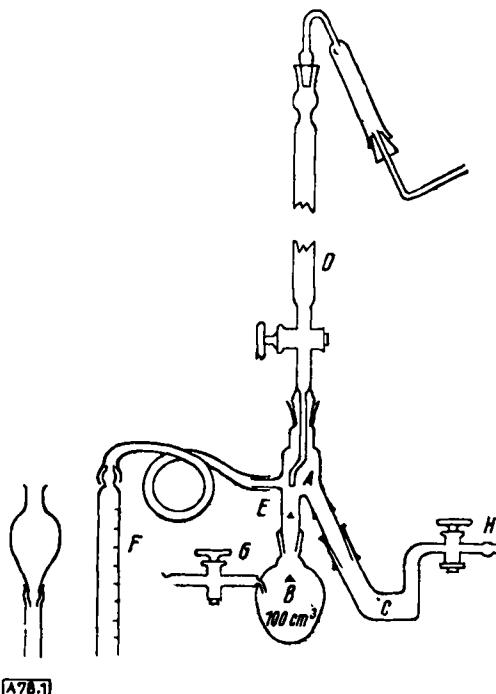


Bild 1

über einen Schliff ein Chlorealciumrohr mit einem geeignet gebogenen Saugröhren. Sämtliche Schliffverbindungen sind leicht gefettet und durch gespannte Stahlfedern gesichert.

Arbeitsverfahren

In das Reaktionsgefäß B werden 10 cm³ des nach W. Hückel³) bereiteten und für Zerewitinoff-Bestimmungen empfohlenen Methylmagnesiumbromids einpipettiert. Hierbei sorgt ein durch konz. Schwefelsäure und Phosphoroxyd getrockneter Strom von reinem Stickstoff für die Abwesenheit von Sauer-

¹) H. Erlenmeyer u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta 19, 354, 543 [1936].

²) A. Roth, Mikrochem. 11, 140 [1932].

³) W. Hückel u. E. Willip, J. prakt. Chem. 156, 95 [1940].

stoff und Feuchtigkeit. Unter andauerndem Durchspülen mit Stickstoff werden das Zweisehenkelstück A, das bereits mit der Quecksilberbürette F verbunden ist und der Abtropfstutzen C bei geöffnetem Hahn H angeschlossen.

Schon vorher wurde eine gewogene Menge der zu prüfenden Substanz in einem 25-cm³-Meßkölbchen gelöst, schnell in ein Kölbchen gebracht und bei geöffnetem Hahn von unten in die Bürette eingesaugt. Die Lösung füllt dann blasenfrei die Bürette bis zum unteren gebogenen Ausfluß. Sie wird hierauf in den oberen Schliff des Zweisehenkelstücks eingeführt und über den Abtropfstutzen eingestellt. Als nächstes wird das Quecksilber in der Bürette F auf die O-Stellung gebracht, der Stickstoff-Strom abgestellt und die Hähne G und H geschlossen. Durch Senken des Niveaugefäßes wird ein geringer Unterdruck erzeugt, die Bürette D über das Reaktionsgefäß geschwenkt und einige cm³ zuge tropft. Anschließend wird der Bürettenausfluß wieder über den Abtropfstutzen C gedreht. In gewohnter Weise wird die Methan-Entwicklung durch Schütteln in der Kälte und zur Sicherheit durch kurzes Erwärmen mit heißem Wasser zum Abschluß gebracht. Nach dem Wärmeausgleich wird abgelesen und umgerechnet. Es empfiehlt sich, während der ganzen Reaktionsdauer einen geringen Überdruck in der Apparatur aufrechtzuerhalten, da auch bei sehr gut eingeschliffenen Bürettenhähnen im Laufe 1 h immer einige Zehntel cm³ abtropfen. Die abgetropfte Flüssigkeitsmenge muß jedesmal vom Gesamtvolumen abgezogen werden.

Nachdem der Wärmeausgleich vollzogen und das Volumen konstant geworden ist, können erneut Kontrollbestimmungen der gleichen Substanz durch einfaches Umschwenken der Bürette D durchgeführt werden. Es können aber auch andere Substanzen durch Auswechseln der Bürette auf ihren aktiven Wasserstoff hin geprüft werden. Es ist deshalb zweckmäßig, sich mindestens 3 Büretten vorrätig zu halten, um ein flottes Arbeiten zu gewährleisten. Man kann mit dieser Apparatur 5 Bestimmungen, auch verschiedener Substanzen, innerhalb von 3 h ausführen. Die Genauigkeit ist, wie die Tabelle zeigt, ausreichend und der Substanzverbrauch gering. Jeder Analyse geht zweckmäßigerweise eine Blindwertbestimmung voraus. Der Blindwert sowie das Volumen der zugeflossenen Lösung muß vom Gesamtvolumen abgezogen werden.

Ein weiterer Vorzug der Apparatur ist darin zu sehen, daß das Reagens nach Ausführung mehrerer Bestimmungen' auch nach einigen Tagen brauchbare Werte liefert. Selbst in solchen Fällen, wo, wie beim Benzidin, wohl aus Löslichkeitsgründen nur ein Teil der aktiven Wasserstoffatome reagiert, werden die nachfolgenden Bestimmungen in keiner Weise dadurch beeinflußt.

Testbestimmungen.

Serie	Substanz	Einwaage g	Gelöst in Anisol cm ³	Z. Best. ange- wand- te cm ³	Norm- vol. be- rech- net cm ³	Theo- ret. Vol. für 1 akt. H cm ³	Mole akt. H
I. 1. 2. Über Nacht	Benzoesäure $M = 122 \dots\dots\dots$	0,0718	25	7	4,9	3,7	1,3
	Oktadecylalkohol $M = 270 \dots\dots\dots$	0,1903	25	10	8,7	6,3	1,37
	Oktadecylalkohol	0,1903	25	6	4,8	3,8	1,26
+ 2 Blindwertbestimmungen = 5 Bestimmungen.							
II. 1. 2. 3. 4. Über Nacht	Hydrochinon $M = 110 \dots\dots\dots$	0,1645	35	5	9,7	4,75	2,02
	Hydrochinon	0,1645	35	5	10,0	4,75	2,09
	Hydrochinon	0,1645	35	10	21,3	9,5	2,24
	Benzoesäure $M = 122 \dots\dots\dots$	0,5680	25	5	21,2	20,8	1,02
	Benzoesäure	0,5680	25	7	29,2	29,2	1,00
+ 2 Blindwertbestimmungen = 7 Bestimmungen.							
III. 1. 2. 3. 4. Über Nacht	Benzidin $M = 184 \dots\dots\dots$	0,2200	25	5	10,0	5,6	1,78
	Benzidin	0,2300	25	5	10,9	5,6	1,95
	Salicylsäure $M = 138 \dots\dots\dots$	0,3450	25	5	21,9	11,2	1,96
	Salicylsäure	0,3450	25	5	23,7	11,2	2,10
	Benzidin	0,2300	25	5	14,8	5,6	2,66
+ 2 Blindwertbestimmungen = 7 Bestimmungen.							
IV. 1. 2. 3. 4. Über Nacht	Mandelsäure $M = 152 \dots\dots\dots$	0,3532	25	5	22,0	10,4	2,10
	Acetanilld $M = 135 \dots\dots\dots$	0,6069	25	5	21,1	20,2	1,04
	Benzoin $M = 212 \dots\dots\dots$	0,9317	25	5	20,2	19,8	1,02
	Acetanilld	0,6069	25	5	19,1	20,2	0,95
	Mandelsäure	0,3532	25	4	17,0	8,3	2,05
+ 2 Blindwertbestimmungen = 7 Bestimmungen.							
V. 1. 2. 3. Über Nacht	Guajakol $M = 124 \dots\dots\dots$	0,3584	25	5	11,7	13,0	0,9
	8-Oxy-chinolin $M = 145 \dots\dots\dots$	0,5586	25	5	16,2	17,1	0,95
	Guajakol	0,3584	25	6	16,2	15,6	1,04
	8-Oxy-chinolin	0,5586	25	5	17,0	17,1	1,00
+ 2 Blindwerte + 2 Fehlbestimmungen = 8 Bestimmungen.							

Eingeg. 21. Dezember 1943.

[A. 78].

Eine Methode zur schnellen Abscheidung der Seltenen Erden und des Elements 93 aus der Uran-Spaltung

Von Dr. H. GÖTTE, KWI für Chemie, Berlin-Dahlem

Der grundsätzliche Unterschied zwischen einer gewöhnlichen chemisch-analytischen Arbeit und der eines Radiochemikers besteht darin, daß für eine normale chemische Analyse beliebig viel Zeit zur Verfügung steht, während das radiochemische Arbeiten infolge der mehr oder weniger langen Lebensdauer der zu untersuchenden Elemente stark an die Zeit gebunden ist. In der Radiochemie ist es häufig notwendig, in kurzer und kürzester Zeit chemische Trennungen durchzuführen und dennoch sauberste Präparate und Niederschläge zu gewinnen. An Stelle des zeitraubenden Analysenganges muß z. B. bei der Uran-Spaltung mit Hilfe spezifischer Reaktionen aus der Vielzahl der vorliegenden Isotope das zu untersuchende isoliert werden. Die quantitative Abtrennung von Uran und UX ist dabei besonders wichtig, weil bei Zählrohrmessungen, wie sie bei den z. Zt. in Deutschland zur Verfügung stehenden Strahlenquellen meistens üblich sind, die Aktivität des UX die gewonnenen künstlichen Aktivitäten weit übersteigt. Betrachtet man die Halbwertszeiten der Uran-Spaltprodukte, so haben sich fast überall dort Elemente kurzer Halbwertszeit nachweisen lassen, wo es möglich war, mit Hilfe weniger und schnell durchführbarer chemischer oder physikalischer Operationen ein Element sauber vom UX, Uran und den auftretenden Spaltprodukten abzutrennen. Es sei an die Isotope des Jods, des Bariums, die kurzlebigen Edelgase und die Alkalien erinnert.

Um die bei der Uran-Spaltung anfallenden seltenen Erden, das Lanthan und Yttrium direkt aus dem Uran abscheiden und aus diesem Gemisch einzelne Elemente, wie z. B. Lanthan oder Cer isolieren zu können, wird bei der Verwendung der gewöhnlichen analytischen Operationen eine Zeit benötigt, die es unmöglich macht, nach kurzlebigen Substanzen zu suchen. Erst die von Hahn und Strassmann entwickelte Methode, mit Hilfe emanierender Uran-Präparate die Folgeprodukte der Edelgase abzutrennen, hat

zur Auffindung von La- und Y-Isotopen geführt, die 10–15 min Halbwertszeit haben. Primär bei der Spaltung auftretende Seltene Erden können nach diesem Verfahren allerdings nicht fertiggestellt werden.

Um alle primären wie die sekundären Y-, La- und Seltene Erden-Isotope auf einen Schlag und in kürzester Zeit abtrennen zu können, kann man sich einer auf den Gedanken von Szilard und Chalmers zurückgehenden Methode bedienen.

Das Szilard-Chalmers-Verfahren hat zum Ziel, von der großen Menge eines inaktiven Elementes, die z. B. durch Neutroneneinfang oder andere kernphysikalische Prozesse in unwägbaren Mengen sich bildenden radioaktiven Isotope abzutrennen. Dies ist z.B. möglich, wenn man das zu bestrahlende Element in organische Bindung und organische Lösung bringt. Die durch kernphysikalische Prozesse entstehenden radioaktiven Isotope liegen zu meist als Ionen vor (wie Erbacher gezeigt hat) und lassen sich daher aus dem organischen Medium mit Wasser ausschütteln oder an Kohle adsorbieren. Es findet bei diesem Verfahren also eine Anreicherung und gleichzeitige Abtrennung der durch kernphysikalische Prozesse neu gebildeten Isotope von den vorhandenen inaktiven statt.

Im Falle der Abtrennung von Uran-Spaltprodukten muß also das Uran chemisch stabil in organische Lösung gebracht werden, damit beim Ausschütteln nur die Spaltprodukte in das Schüttelwasser übergehen. Da organische Uranverbindungen mit beständiger Uran-Kohlenstoff-Bindung nicht bekannt sind, muß man unter den inneren organischen Komplexverbindungen nach in organischen Lösungsmitteln löslichen Verbindungen suchen. Geeignete Komplexbildner sind die 1,3-Diketone, die in der Enol-Form leicht mit dem Uranyl-Ion unter Bildung eines inneren Komplexes reagieren (I). Es entstehen bei der Komplexbildung