

H. W. GIERTZ, Stockholm: *Einfluß der Hemicellulose-Menge in Zellstoffen auf ihre papiertechnischen Eigenschaften.*

Zellstoffe verschiedenen Hemicellulosen-Gehaltes wurden durch verschieden weit getriebene Hydrolyse hergestellt (wobei ein direkter, nicht über den Hemicellulose-Gehalt der Zellstoffe gehender Einfluß der Hydrolyse auf die Festigkeit nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte) und mit alkali-behandelten und Sulfatzellstoffen verglichen. Eigenschaften, wie bestimmte Festigkeiten, Opazität usw., hingen für alle Proben in gleicher Weise von der Blattdichte ab, unabhängig von der benötigten Mahldauer, die ihrerseits von dem Hemicellulosen-Gehalt abhing. Der bei normalen Sulfatzellstoffen geltende Einfluß des Hemicellulosen-Gehaltes auf diese Eigenschaften traf dabei nicht zu. Die maximale Festigkeit hing nicht vom Hemicellulosen-Gehalt ab.

H. RICHTZENHAIN, Stockholm: *Ein Beitrag zur Frage der Existenz von Lignin-Kohlenhydrat-Bindungen.*

Aus Holz, das mit SO_2 -Lösungen bei 135 °C und pH -Werten von 4–6 behandelt worden war, konnte mit Cuoxam 63%–89% extrahiert werden. Die Rückstände hatten OCH_3 -Werte von 6,9–7,9%, waren also kein reines Lignin, sondern enthielten noch Kohlenhydrate. Wurde vor der Cuoxam-Behandlung hydrolysiert, fanden sich weniger Kohlenhydrate im Rückstand (12% OCH_3). Ein wesentlicher Teil der Ligninsulfonsäure ging bei der Extraktion mit Cuoxam in Lösung, wenn diese in Gegenwart von O_2 vorgenommen wurde. Ähnliche Verhältnisse liegen bei methyliertem Holz vor, aus dem auch erst nach Säurehydrolyse ein wesentlicher Teil der Kohlenhydrate – ebenfalls zusammen mit Lignin – durch Chloroform extrahiert werden konnten. Ameisensäure löste aus methyliertem Holz nur Kohlenhydrate unter Hinterlassung eines Rückstandes aus etwa gleichen Teilen Lignin und Kohlenhydrate. Bei Ameisensäurekonzentrationen über 70% gingen auch wesentliche Mengen Lignin in Lösung, offenbar nachdem wie in den anderen Fällen Lignin-Kohlenhydrat-Bindungen gelöst worden waren.

P. W. LANGE, Stockholm: *Relative Massen-Verteilung in der Zellwand von Fichte und Birke.*

Von Mikrotomschnitten wurden Mikroradiogramme aufgenommen. Es ergab sich, daß die Extinktion in der sekundären Zellwand etwa 1,40 mal höher ist als in der Mittellamelle. Bei gleicher Packungsdichte sollte das Verhältnis etwa 1,19 sein, wenn letztere nur aus Lignin, erstere nur aus Cellulose bestände. Da aber in der Mittellamelle auch Cellulose und in der sekundären Zellwand auch Lignin vorkommt, mußte das Verhältnis noch niedriger sein. Der gefundene Wert von 1,40 weist demnach auf eine weniger dichte Struktur der Mittellamelle hin.

F. E. BRAUNS, Appleton: *Ungelöste Probleme der Lignin-chemie**.

Aussprache: *Über Probleme der Lignin-Chemie.*

A. Björkman, Säfte: Es gibt keine scharfe Grenze für extrahierbares Lignin, vielmehr besteht eine Beziehung zwischen dem Grad der Zerteilung und der Extrahierbarkeit. Nach Mahlung in der Vibrationsmühle konnte eine zweite Fraktion in gleicher Menge gewonnen werden mit etwas veränderten Lösungseigenschaften. E. C. Jahn, Syracuse: Das Lignin zeigt eine verzweigte Netzwerkstruktur,

*) S. diese Ztschr. 65, 493 [1953].

wie sich aus den Viscositäts-Konstanten von Äthanolyse-Fractionen ergab. Die zweite Fraktion zeigt stärkere Verzweigung evtl. infolge Repolymerisation. K. Freudenberg, Heidelberg: Mit Dioxan (+ HCl) kann man ein Lignin extrahieren, das dem Brauns-Lignin ähnelt, aber 1,8% Cl enthält. Es bestehen keine Anzeichen für eine Bindung zwischen Lignin und Cellulose. Die Anwendung von Viscositäts-Formeln auf Lignin ist nicht möglich. Muß man bei dem Nord-Lignin mit einem Angriff des verwendeten Pilzes auf das Lignin rechnen? F. F. Nord, New York: Ein solcher Angriff ist nicht wahrscheinlich. Zwischen Brauns- und Nord-Lignin besteht kein Unterschied. Wenn die Einwirkung lange fortgesetzt wird, wird alles Lignin freigelegt werden. Protolignin existiert nicht. E. C. Jahn: Verzweigungen in der Lignin-Molekel können viscosimetrisch festgestellt werden, sonstige Unterschiede im Bau beeinflussen die Viscosität nicht. A. Frey-Wyssling, Zürich: Nach den elektronenmikroskopischen Untersuchungen Mähleiders stellt das Lignin-Skelett räumlich das Negativ der Cellulose dar. Da eine morphologische Trennung möglich ist, können keine starken chemischen Bindungen existieren. Ph. Traynard, Grenoble: Durch Dampfextraktion von Holz kann Lignin in Lösung gebracht werden. Bei Zugabe von H_2SO_4 fällt Lignin aus, gleichzeitig wird die Lösung reduziert. Wird Holz mit in CHCl_3 gelöstem Chlor behandelt, bildet sich Chlorlignin, aus dem durch Säurebehandlung Zucker frei gemacht werden können. Dabei erscheinen Xylose, Arabinose, Mannose, aber nie Glucose. Zwischen Lignin und Hemicellulosen bestehen demnach Bindungen. G. Aulin-Erdman, Stockholm: Im Nordschen Lignin sind zweimal soviel Phenol-Gruppen enthalten als im Braunschen. E. Adler, Göteborg: Kann mit Dioxan mehr als 30% des gesamten Lignins extrahiert werden? K. Freudenberg: Nein. Man erhält sonst dunklere Produkte. Aus Experimenten mit radioaktiven Reagenzien weiß man, daß Dioxan sich nicht mit dem Lignin verbindet. E. Adler: Mit Natriumsulfit kann man mit 30% des Lignins extrahieren, mit der Nordschen Methode 23%, nach Brauns 30%. Der Schluß liegt nahe, daß es sich in allen Fällen um den gleichen Teil des Gesamtlignins handelt.

G. A. RICHTER, Rochester: *Entlignifizierung durch Lösungen schwefliger Säure.*

Die Untersuchungen wurden meist in zwei Stufen – Sulfonierung und Lignin-Herauslösung – vorgenommen. Bei 20 °C wurde mit SO_2 -Lösungen unter 10% nur geringe Sulfonierung erreicht. Auch mit höheren SO_2 -Konzentrationen und Ausdehnung der Sulfonierung bis zu einem Jahr bei 20 °C wurde nur 6% S bezogen auf Lignin vom Holz aufgenommen. Zur Lignin-Herauslösung waren auch bei gut sulfonierten Produkten SO_2 -Lösungen von mehr als 4% bei Kochtemperaturen von 120 °C nötig. Mit anderen Säuren war eine Lignin-Herauslösung nicht möglich. Bei Verwendung von 10proz. SO_2 -Lösung konnte fast vollständige Lignin-Herauslösung erreicht werden durch Sulfonierung bei 20 °C während 2 Wochen und anschließende 2-stündige Kochung bei 120 °C. In den Abläugen war stets wesentlich mehr gebundener Schwefel enthalten, als während der Sulfonierung vom Lignin aufgenommen wurde. Vorhydrolyse hinderte die Lignin-Herauslösung, aber kaum die Sulfonierung.

C. JAHN, Syracuse: *Aufschluß von Aspenholz nach dem Neutralsulfitverfahren.*

Beim Neutralsulfitprozeß reagiert ein Drittel des Lignins sehr viel rascher als der Rest. Dieser wird nur unvollkommen sulfoniert. Die gleichzeitig eintretende teilweise Depolymerisation schafft aber eine geringe Anzahl reaktiver Gruppen, die ausreicht, diese zunächst im Holz verbleibenden zwei Drittel durch eine Wasserwäsche zu entfernen. Der Prozeß ist demnach die Kupplung einer Sulfonierung mit dem Abbau der Lignin-Molekel. Ein Bericht über Vorträge aus dem Gebiet der Makromolekeln folgt.

[VB 520]

31ème Reunion de Chimie Physique

vom 6. Juli bis 9. Juli 1953 in Paris

H. C. LONGUET-HIGGINS, London: *Neuere Fortschritte in der Theorie der chemischen Bindung.*

Vortr. gab einen Überblick über die Entwicklung der Valenz-Theorien in beiden Hauptrichtungen, der „valence bond“-Theorie nach Slater und Pauling und der „molecular orbital“-Theorie. Letztere konnte in eine Form gebracht werden, aus der sich der bestimmte Orientierungscharakter der gesättigten Bindung als direkte Folge des Pauli-Prinzips ergibt. Diese Theorie der lokalisierten „molecular orbitals“, die besonders von Lennard-Jones, Hall und Pople¹⁾ entwickelt wurde, gab die Grundlage für das Verständnis der nahezu konstanten Valenzwinkel bei den Elementen der ersten Reihe des periodischen Systems. Das Verfahren warf auch neues Licht auf die Probleme der freien Elektronenpaare, der π -Komplexe und der Systeme mit Elektronenmangel. Bei Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen wurde die Theorie so weit ausgebaut, daß man bei aromatischen Kohlenwasserstoffen mit großer Sicherheit die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Molekelstellen vorherzusagen kann. Andererseits hat auch die Resonanz-Theorie Paulings wieder

¹⁾ Vgl. Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. 1949 bis 1952.

an Interesse gewonnen, da genaue Angaben über die Elektronenverteilung in Molekeln verfügbar wurden. So wurden sichere Angaben über Ionisations- und Hybridisationsgrad von Halogen-Verbindungen gewonnen. Neue Theorien über Bindungskräfte gaben Mulliken und Maccoll. Mulliken entwickelte auf Grund seiner Untersuchungen über Molekelkomplexe einen detaillierten Mechanismus der aromatischen Substitution. Nach einer Übersicht über quantitative Arbeiten der Valenz-Theorie stellt Vortr. abschließend fest, daß sich bis heute „valence bond“- und „molecular orbital“-Theorie für die Aufgabe, die Zusammenhänge zwischen Molekelstruktur und chemischer Bindung aufzuklären, als gleichwertig erwiesen haben.

P. GRIVET, R. GABILLARD, Y. AYANT und A. BASSOMPIERRE, Paris: *Magnetische Kernresonanz und Kernquadrupolresonanz.*

Nach einem Überblick über die experimentellen Methoden und theoretischen Grundlagen wurden zahlreiche in speziellen Anwendungen auftretende Erscheinungen ausführlich diskutiert. An neueren Ergebnissen wurden u. a. behandelt die Resonanz der

H-Kerne in $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus welcher sich der Winkel zwischen der H—H-Verbindungsline und der kristallographischen b-Achse zu 47° und der Abstand der H-Kerne zu $1,57 \pm 0,05 \text{ \AA}$ bestimmen läßt. Ferner Schwierigkeiten bei Vorliegen von mehr als zwei Kernen mit magnetischem Moment; als Beispiel der Nachweis der Existenz des Ions $(\text{H}_2\text{O})^+$ in den Kristallen von $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Schließlich wies Vortr. darauf hin, daß diese Kernresonanzen jetzt soweit geklärt sind, daß sie mit Erfolg zur Klärung molekelpophysikalischer Probleme verwendet werden können.

R. MECKE, Freiburg i. Br.: *Die Intensitäten in der Ultrarot-Spektroskopie.*

Aus den Intensitäten ultraroter Schwingungsbanden können Aussagen über die Art der entsprechenden Bindungen gemacht werden. Aus der sog. Integralabsorption kann das Übergangsmoment berechnet werden und aus den Übergangsmomenten von Grund- und Oberschwingungen einer Bindung gewinnt man durch Extrapolation das Bindungsmoment selbst. Mit Hilfe eines empirischen Ansatzes kann das Bindungsmoment in eine ionische, eine polare und eine induktive Komponente aufgeteilt werden. Die Übergangsmomente jeder Komponente variieren charakteristisch in Grund- und Oberschwingungen, so daß aus den gemessenen Werten für eine Bindung der Anteil der drei Komponenten abgeschätzt werden kann. Durch zahlreiche Messungen an X—H-Bindungen konnte dieser Sachverhalt überprüft und bestätigt werden.

L. E. SUTTON, Oxford: *Neuere Ergebnisse in der Untersuchung von Molekülstrukturen durch Elektronenbeugung in Gasen.*

Im Gegensatz zu den festen Stoffen liefert die Elektronenbeugung bei Gasen nur eine skalare Verteilungsfunktion. Abgesehen von den experimentellen Schwierigkeiten bei der Aufnahme ist das Erfassen des radialsymmetrischen Diagramms selbst nicht einfach, da die eigentliche Verteilungsfunktion mit den normalerweise schwachen Maxima von der steil abfallenden atomaren Streuung überlagert ist. Zu ihrer Eliminierung sind mechanische (rotierender Sektor) und rechnerische Verfahren ausgearbeitet worden. Da Probleme mit mehr als drei Parametern mit Hilfe der Elektronenbeugung kaum noch zu lösen sind, müssen bei komplizierteren Molekülen möglichst viele Parameter aus bereits bekannten Daten (z. B. Spektroskopie) ersetzt werden.

Die Borwasserstoffe sind vielfach untersucht worden, so daß z. B. für das B_2H_6 eine Struktur mit asymmetrischen H-Brücken wahrscheinlich ist. Die Verbindungen des Siliciums zeigen beträchtliche Abweichungen von den nach der Methode der kovalenten Radien berechneten Atomabständen.

Auch im Gebiet der organischen Chemie sind schon zahlreiche Probleme stereochemischer Art mit gutem Erfolg behandelt worden.

E. ROUBINE, Lille: *Spektroskopie im Mikrowellengebiet.*

Nach einem Überblick über Vorteile und Grenzen der Mikrowellen-Spektroskopie wurden die verschiedenen Spektrographentypen (insbes. „Video“- und Starkmodulations-Spektrograph) und ihre Leistungsfähigkeit besprochen. In den letzten drei Jahren gelang es in USA, das Auflösungsvermögen bis $A = 500\,000$ zu erhöhen, die Grenzemfindlichkeit (kleinste Absorptionsintensität $= 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$) zu verbessern, die Genauigkeit der Frequenzmessung zu steigern (10^{-7}) und den Frequenzbereich bis auf $300\,000 \text{ MHz}$ ($\lambda = 1 \text{ mm}$) zu erweitern. Die Spektroskopie bei hohen Temperaturen (um 1000°C) wurde behandelt.

G. E. BACON, Harwell: *Neutronenstrahlbeugung zur Untersuchung von Molekülstrukturen.*

Das Verfahren, dessen technische Schwierigkeiten bei Aufnahme und Auswertung geschildert wurden, ist der röntgenographischen Methode bei der Anwendung auf Moleküle, die aus schweren und leichten Atomen bestehen, überlegen, da es auch die Lokalisierung der leichten Atome gestattet.

Vor allem wurde es zur Lokalisierung von Wasserstoff-Atomen in Kristallen verwendet; so konnte unter vier vorgeschlagenen Strukturen des Eises das Modell von Pauling bestätigt werden. Hydride schwerer Elemente, Ammoniumhalogenide, KHF_2 und Kaliummonophosphat waren weitere Anwendungsbeispiele. Bei Carbiden schwerer Atome ist es möglich, die Lage des C-Atoms festzustellen. Beugungsversuche an Gasen ergaben bei Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstofftetrafluorid die Atomabstände. Es darf erwartet werden, daß durch den weiteren Ausbau der Technik und vor allem durch Bereitstellung stärkerer Neutronenquellen das Verfahren noch erheblich an Bedeutung gewinnen wird.

Y. CAUCHOIS, Paris: *Röntgen-Spektrum und chemische Bindung.*

Das charakteristische Röntgen-Spektrum ist in erster Linie eine reine Atomeigenschaft, es wirkt sich aber darin auch der Bindungszustand des Atoms aus. Ob und bei welchen Ordnungszahlen dieser Effekt beobachtet wird, ist lediglich eine Frage der Dispersion. Dementsprechend wird man bei Strukturuntersuchungen der Emissionsbanden und Absorptionskanten in Abhängigkeit von Bindungszustand in das ultraweiche Röntgen-Gebiet verwiesen. Viele Festkörper wurden untersucht und umfangreiches Beobachtungsmaterial gesammelt. Wenngleich auch Gesetzmäßigkeiten zwischen Röntgen-Spektrum und Bindungszustand gefunden werden konnten, liegt ein durchgängig gültiger Zusammenhang nicht vor. Es wurde über die theoretischen Grundlagen berichtet und auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die den Bemühungen, das Beobachtungsmaterial zu deuten, entgegenstehen. Dieser Sachverhalt wurde an einigen Beispielen aus der Emissions-²⁾ und der Absorptionsspektroskopie³⁾ erhellt.

E. GRISON, Bergerac: *Die Lokalisierung von Wasserstoff-Atomen in Kristallstrukturen.*

Es wurde eine Übersicht gegeben über röntgenographische Bestimmungen der Elektronendichte zur Lokalisierung von Wasserstoff-Atomen in Kristallen. Die Methode beschränkt sich auf Moleküle, die keine schweren Atome enthalten. Bei Harnstoff, Oxyprolin und Threonin konnte die Lage der Wasserstoff-Atome auf $0,1$ bis $0,2 \text{ \AA}$ genau bestimmt werden. Auch der Bindungscharakter der B—H-Bindung in Borwasserstoffen konnte untersucht werden. Wasserstoff-Brücken-Bindungen wurden auch beim Salpetersäuretrihydrat festgestellt. Bei einem Wasserstoff-Atom, das eine Brückenbindung eingeht, wurde bei diesen Untersuchungen keine merkliche Aufweitung der ursprünglichen Bindung beobachtet, es bleibt in einer Entfernung von etwa 1 \AA an das gleiche Sauerstoff- oder Stickstoff-Atom wie vor dem Eingehen der Brückenbindung gebunden.

E. LEDERER, Paris: *Strukturbestimmung organischer Naturstoffe.*

Vortr. gab einen Überblick über die neuesten Methoden, erläutert an zahlreichen Beispielen.

—M. [VB 507]

²⁾ A. Faessler, Naturwiss. 39, 169 [1952].

³⁾ Y. Cauchois, „Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière“, Paris, 1948.

Deutsche Keramische Gesellschaft

Hauptversammlung vom 13. bis 15. September 1958 in Baden-Baden

Die Hauptversammlung wurde am 13. September im Kurhaus Baden-Baden durch den Vorsitzenden der Bezirksgruppe Südwest der DKG, Dipl.-Ing. E. Cronn, eröffnet.

Im Anschluß an den Festvortrag wurden verschiedene um die Entwicklung der DKG verdiente Männer geehrt. Die höchste Auszeichnung, die die DKG verleihen kann, die Böttger-Denk-münze, erhielt Dr. R. Sies, Generaldirektor der Firma Porzellan-fabrik Lorenz Hutschenreuther A.-G. und Vorsitzender der Arbeitsgemeinschaft der Keramischen Industrie, für seine großen Verdienste um den Aufbau der keramischen Industrie. Den neugestifteten Rieke-Ring, der für besondere Verdienste um die DKG und deren Arbeiten verliehen werden kann, erhielten der 1. Vorsitzende der DKG, Dr.-Ing. A. Guillaume, Beuel a. Rh.,

Dr. E. Kieffer, Porzellanfabrik Bauscher, Weiden, und Prof. Dr.-Ing. H. Lehmann, Bergakademie Clausthal.

Aus dem Vortragsprogramm:

K. H. MÜNZER, Hamburg: *Überwachung der Atmosphäre in keramischen Brennöfen.*

Vortr. erläuterte die Wirkungsweise des Rauchgasprüfers mit einem Duplex-Mono 4801, mit dem jedoch oxydierende bzw. reduzierende Atmosphäre nicht erkannt werden kann. Dies läßt sich jedoch mit dem Keramik-Duplex-Mono erreichen. Die Bestimmung von Sauerstoff ist mit dem Sauerstoff-Simplex-Mono EO 4303 möglich. Mit dem Triplex-Mono lassen sich CO_2 , CO , $\text{CO} + \text{H}_2$ und H_2 bestimmen.