

halten, so bleibt der Titer bei Beachtung der üblichen Vorsichtsmaßregeln 3 Tage konstant. 1 ml entspricht theoretisch 0,338 (0,068) mg Cellulose, 0,375 (0,075) mg Glucose (Hexose) und 0,485 (0,097) mg Uronsäure. Der Umsatz des Oxydationsschrittes ist nicht absolut quantitativ, er entspricht vielmehr einer Ausbeute

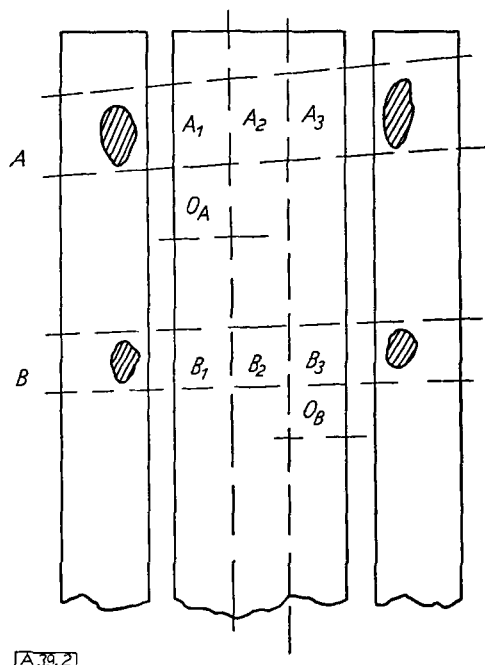


Abb. 2. A_1 , A_2 und A_3 sind die zur Bestimmung der Substanz A herauszutrennenden Glasfaserpapierstücke; O_A das zugehörige, gleichgroße Stück für den Blindwert. Entspr. auch B_1 , B_2 , B_3 und O_B

von 97 bis 98 %. Die Verhältnisse sind aber bei Beachtung der Vorschrift konstant und für Hexosen, Pentosen und Uronsäuren gleich. Wird daher, wie nachstehend beschrieben, die Dichromat-Lösung an Glucose geeicht, stört der unvollständige Umsatz nicht.

b) Kaliumjodid-Lösung, 5,0-proz., jod-frei (prüfen!).

c) Natriumthiosulfat-Lösung, 0,01 n, gegen die Dichromat-Lösung einzustellen. Wird vorteilhaft durch Weiterverdünnen von Titrisol (Merck) hergestellt.

Durchführung der Bestimmung:

In einem kleinen Erlenmeyer-Kolben werden die Glasfaserpapierstückchen mit einer ausreichenden Menge (2- bis 3-facher Überschuß) Dichromat-Lösung aus einer Mikrobürette bedeckt und mit einem Uhrglas verschlossen 60 min im Wasserbad auf 95 °C erhitzt. Gleichzeitig mit den zuckerhaltigen wird auch ein leeres d. h. zuckerfreies Stückchen des gleichen Chromatogramms diesen Bedingungen unterworfen. Die Kolben werden gemeinsam abgekühlt und ihr Inhalt quantitativ mit je 50 ml dest. Wasser in je einen Titrationsbecher übergespült, 5 ml Kaliumjodid-Lösung zugesetzt und der Dichromat-Überschuß nach genau 2 min mit der Thiosulfat-Lösung gegen Stärke zurücktitriert. Jedes Chromatogramm liefert 3 Einzelbestimmungen, die sofort um den Blindwert für das zuckerfreie Glasfaserpapier korrigiert werden.

Die Herstellung von Zuckervorratslösungen zu Eichzwecken hat sich nicht bewährt. Zu jeder Eichung wird eine frische 2-proz. Lösung von Glucose oder Glucuronsäure hergestellt und hiervon 30 bzw. 50 mm³ auf ein Glasfaserpapierstückchen aufgetragen. Dieses wird wie ein Chromatogramm getrocknet und behandelt; aus dem Dichromat-Verbrauch ermittelt man den Titer der Dichromat-Lösung. Verwendet man zur Eichung der Lösungen die gleichen Pipetten wie zum Auftragen der zu untersuchenden Substrate, so können geringfügige Abweichungen der Pipetten vom absoluten Inhalt eliminiert werden, und es reichen hierfür z. B. die wohlfeilen Blutsenkungsrohre aus.

Wird die beschriebene Methode zur Bestimmung der Zuckeranteile in einem Hydrolysat verwendet, so muß vor Rückschlüssen auf die Zusammensetzung des hydrolysierten Naturstoffes die Ausbeute des angewandten Hydrolyseverfahrens bestimmt und in Form von Korrekturfaktoren berücksichtigt werden¹⁸⁾.

Zusammenfassung

Ausgehend von der qualitativen Glasfaserpapierchromatographie von Jayme und Knolle wird ein Verfahren beschrieben, reduzierende Zucker, Uronsäuren und ähnliche Substanzen rasch, einfach und ohne besonderen apparativen Aufwand mit einer Genauigkeit von besser als $\pm 5\%$ durch Titration mit Dichromat quantitativ zu bestimmen. Dabei wird die im imprägnierten Glasfaserpapier nach der Trennung befindliche Substanz ohne Elution direkt mit dem Glasfaserpapier oxydiert.

Eingegangen am 21. März 1960

[A 39]

¹⁸⁾ Vgl. G. Jayme u. G. Hahn, Holzforschung (im Druck).

Zuschriften

Polymerisations- und Isomerisierungsaktivität von Alkyl-aluminiumhalogeniden

Von Dr. Hj. SINN, Dipl.-Chem. H. WINTER
und Dipl.-Chem. W. von TIRPITZ

Institut für Chemische Technologie der TH München

Die Polymerisations- und Isomerisierungsaktivität von Alkyl-aluminiumhalogeniden ist an die Anwesenheit von protonenaktiven Verbindungen, wie HCl oder Wasser, gebunden.

Am System Cyclohexan-Methylcyclopentan zeigen $AlCl_3$ (um die Wasserfreiheit sicherzustellen mit 2 % $C_2H_5AlCl_2$), $C_2H_5AlCl_2$ und $(C_2H_5)_2AlCl$ keine Friedel-Crafts-Aktivität. Am System Heptan-Isoheptan ergab sich beim Übergang von Aluminiumchlorid zu Äthyl-aluminiumdichlorid zwar ein starkes Absinken der Isomerisierungsaktivität, eine Restaktivität blieb jedoch. (Die Aktivität der Ätherate oder der ätherischen Lösungen ist geringer als die der freien Verbindung.)

Die Polymerisationsaktivität zeigt bei Verwendung von normal gereinigtem, über $LiAlH_4$ destilliertem Styrol ein Aktivitätsmaximum bei $AlCl_3$. Kinetische Untersuchungen am System Styrol- $C_2H_5AlCl_2$ bei -78 °C (Monomeres: Katalysator = 2000–100000), ergaben sehr rasche Abnahme der Umsatzgeschwindigkeit mit der Zeit und Proportionalität zwischen Katalysatorkonzentration und maximalem Umsatz. Ähnliches fanden wir beim Butadien.

Die Vermutung, es seien auch in Gegenwart von Aluminium-Alkyl-Bindungen Cokatalysatoren anwesend, wurde geprüft: Nach

zusätzlicher Reinigung der Monomeren mit Aluminiumtriäthyl bzw. $KAlCl_4$ (katalytisch nicht aktiv) werden Vinylisobutyläther, Styrol, Butadien, Isopren und Dimethylbutadien durch Alkyl-aluminiumhalogenide allein nicht polymerisiert. Erst Zusatz von Chlorwasserstoff oder Feuchtigkeit gibt heftige Polymerisation. Die Polymerisation tritt auch ein, wenn in die AlR_3 enthaltenden Lösungen HCl eingeleitet wird. Höchst gereinigt wurde nun auch am System Heptan-Isoheptan keine Isomerisierungsaktivität mehr gefunden.

Gleiches gilt für bestimmte Mischkatalysatorsysteme wie $TiCl_4 + AlR_3$ oder $[Co(NO)_2Cl]_2 + AlCl_3$ in bezug auf die vorgeannten Monomeren (nicht jedoch für Äthylen usw.).

Zur Befreiung von protonenaktiven Cokatalysatoren wurden die Monomeren mit Aluminiumtrialkyl gewaschen oder auf eine Mischung von Aluminiumtrialkyl und Kaliumchlorid aufkondensiert, unter Rühren mit einem Magnetrührer einige Zeit dort belassen und im Hochvakuum in das Reaktionsgefäß auf den Katalysator aufkondensiert. Nach dem Auftauen ergaben sich homogene, leicht bewegliche Systeme, die nicht polymerisierten (bzw. Isomerisierungen erlitten).

Die Lösungen wurden gas-chromatographisch analysiert.

Wir danken Prof. Dr. F. Patat herzlich für die Unterstützung unserer Arbeit.

Eingegangen am 7. Juni 1960 [Z 929]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.