

im Anodenraum, für den eine mathematische Behandlung gegeben wurde, ergibt sich $\varphi = 8 \text{ K} \simeq 1,0028$.

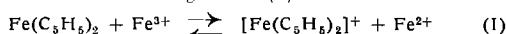
Allgemein können nach dem beschriebenen Verfahren bei Austauschgleichgewichten der Art



auftretende Trenneffekte vervielfacht werden, wenn AB_1 und AB_2 Komplexverbindungen des Kations A mit den zu trennenden Neutralteilchen B_1 und B_2 sind.

LEOPOLD WOLF, H. FRANZ und H. HENNIG, Leipzig: *Ferrocenometrie*.

Bei der Analyse von Chelat-Verbindungen substituierter Ferrocene (Metallbestimmung) fanden Vortr., daß sich das Fe(III)-Ion mittels äthanolischer Ferrocen-Lösung ausgezeichnet titrieren läßt. Das summarische Gleichgewicht (I)



stellt sich in mineralsaurer Lösung in rascher Reaktion scharf zugunsten der rechten Seite ein. Fe^{3+} wird in bekannter Weise durch seinen tiefroten Rhodanidkomplex indiziert, während das blaue Ferricinium-Ion $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+}$ keine farbige Rhodanid-Verbindung bildet. Der Umschlag erfolgt daher von Rot nach Blau. Fe^{3+} läßt sich nach (I) ferrocenometrisch auch bei Anwesenheit größerer Mengen von Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , u. a. und insbesondere neben Fe^{2+} bestimmen. Starke Oxydations- und Reduktionsmittel können stören. In Verallgemeinerung von (I) bieten sich durch Ersatz von Fe^{3+} durch andere oxydierende Schwermetall-Ionen weitere analytische Anwendungsmöglichkeiten.

Reagenzien: Maßlösung von hochgereinigtem Ferrocen in Äthanol 0,01 n (über Monate titerkonstant); Probelösung mit 2,5 bis 10 mg Fe^{3+} in 200 bis 250 ml mit Zusatz von 5 ml Ammoniumrhodanid-Lösung 1 n und 10 ml Salzsäure 2 n. Das ferrocenometrische Verfahren hat sich auch im analytischen Praktikum bei vielen Gesteins- und Legierungsanalysen gut bewährt. [VB 357]

Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure

vom 28. bis 30. Juni 1960 in Garmisch-Partenkirchen

Aus den Vorträgen:

H. RUCK, Wuppertal-Barmen: *Zur Quellung nativer Cellulosen*.

Die Bestimmung der Kleinwinkelstreuung faserförmigen Materials vereinfacht sich nach einem Vorschlag des Vortr. beträchtlich, wenn man lediglich die Gesamt-Röntgen-Absorption bestimmt und davon die konstante Absorption eines völlig homogen gedachten Präparates gleicher chemischer Zusammensetzung subtrahiert. Die Differenz, die mit dem Anteil der Röntgenabsorption identisch ist, der von der Kleinwinkelstreuung herrührt, liefert dann sofort den Durchmesser der jeweils vorliegenden feinstfibrillären Baueinheiten sowie die spezifische Oberfläche des Systems. Die ermittelten Daten stimmen mit den elektronenoptischen Ergebnissen von Frey-Wyssling sowie Jayme und Koburg gut überein. Es wurden so die Veränderungen der spezifischen Oberfläche bei der Quellung von verschiedenartigen Cellulose-Präparaten verfolgt, wobei Natronlauge unterschiedlicher Konzentration verwendet wurden. Das Verhältnis der Oberflächen im Verlauf dieser Behandlungen, insbes. bei der Mercerisation, lief symbiot mit jenen Relationen, die sich aus dem Vergleich der Wassersorption ähnlicher Proben unter Standardbedingungen ergeben. Daraus darf der Schluß gezogen werden, daß die Feuchtigkeitsaufnahme der Cellulose keineswegs ihren intramizellaren Aufbau, sondern in erster Linie die jeweils verfügbare Oberfläche charakterisiert. Aus den Resultaten folgt weiterhin, daß sich 1. genau wie bei Baumwoll-Linters, auch bei Holzzellstoffen die Mikrofibrillen aus Elementarfibrillen (= Mizellenstränge) zusammensetzen, 2. je nachdem die Aufschlußbedingungen die Primärwände der Holzzellen intakt lassen oder aber zerstören, die Quellung zu einer Herabsetzung bzw. Vergrößerung der spezifischen Oberfläche führt, 3. kann die Wirkung aller Quellungen, auch die der Mercerisation, als vorzugsweise „interelementarfibrillär“ angesprochen werden.

Die Auflösungsgrenze der benutzten Methodik bei Inhomogenitäten liegt in der Größenordnung von 4–5 Å und erweist sich in diesen Bereichen der Elektronenmikroskopie überlegen.

M. REBEK, Graz: *Zur Carboxylgruppen-Bestimmung in Cellulose*.

Es wurden Methoden zur Bestimmung der Carboxylgruppen von Cellulose miteinander verglichen. Die wichtigsten Methoden arbeiten nach dem Austauscherprinzip: Dabei werden die Carboxylgruppen zuerst in die Säureform übergeführt und dann die H^{+} gegen Ca^{2+} , Na^{+} oder Zn^{2+} ausgetauscht. Systematische Fehler entstehen, wenn beim Austausch starke Säuren frei werden (z. B. HCl), da diese die Zugänglichkeit der Cellulose-Fasern beeinträchtigen. Aus dem gleichen Grunde wurden die Carboxylgruppen vom Vortr. mit Kohlensäure oder durch Elektrodialyse in die Säureform überführt. Des weiteren ergeben sich systematische Unterschiede zwischen 1-wertigen und 2-wertigen zum Austausch dienenden Kationen. Die 2-wertigen Kationen werden teils einstufig, teils 2-stufig gebunden.

Eine neue Methode wurde zum Austausch in wasserfreiem Medium entwickelt: Man bedient sich dabei der farblosen Pseudobase des Kristallvioleths und arbeitet in benzolischer Lösung. Der vom Cellulose-Präparat abgelöste violette Farbstoff wird spektrophotometrisch bestimmt. Die Methode wurde bis zu guter Reproduzierbarkeit entwickelt. Sie ergibt etwas geringere Werte als die obigen Verfahren, was eine Folge des wasserfreien Mediums ist.

J. SCHURZ, Graz: *Licht- und Röntgenstreuung an gelösten Cellulose-Derivaten*.

Kettenförmige Makromoleküle besitzen in Lösung die Gestalt eines mehr oder weniger verknüllten Fadens. Durch Vergleich der aus der Lichtstreuung sowie aus der Röntgenkleinwinkelstreuung gewonnenen Verknüpfungsfähigkeiten wurde ein Rückschluß auf eine eventuelle Verzweigung der Cellulose möglich. Außerdem konnte man aus Absolutmessungen der Röntgenstreuung den Assoziationsgrad ausrechnen. Messungen an Cellulose-Derivaten zeigten, daß die organolöslichen Produkte, insbesondere das gut untersuchte Cellulose-nitrat, in verdünnten Lösungen (4–5-proz.) molekular gelöst sind; Anzeichen für Verzweigung wurden nicht gefunden. Die Persistenzlänge beträgt 101 Å, was 20 Glucose-Einheiten entspricht. Diese Knäuelung läßt sich durch ein Kettenmolekül anschaulich machen, bei dem 2 aufeinander folgende Glucose-Einheiten einen Winkel von 18° bilden. Bei Cellulose-acetat sind die Verhältnisse ähnlich einfach, während Derivate wie Viscose, Organoxanthate, Carboxymethylecellulose Komplikationen zeigen, die auf Teilchen übermolekularer Natur zurückgehen dürfen.

H. KLARE, Teltow-Seehof: *Über einige spezielle Probleme des Bildungsmechanismus hochfester Celluloseregenerat-Fasern*.

Supercordfäden zeichnen sich durch besondere Festigkeitseigenschaften aus. Diese werden u. a. dadurch erzielt, daß man ZnSO_4 im Spinnbad benutzt und sog. Modifikatoren zusetzt, was in Verbindung mit einer Verstreckung zu besseren Fadenfestigkeiten führt. Bisher suchte man die Ursache dieser Erscheinung in der Bildung des langsam zersetzbaren Zinkxanthogenates, was sich aber nach den Untersuchungen des Vortr. nicht aufrechterhalten läßt. Durch Zusatz von Indikatoren ließ sich kinematographisch verfolgen, wie die Spinnlösung in den Viscosefaden mehr oder weniger schnell eindringt und diesen „durchsäuft“. Die Mikraufnahmen zeigten, daß sich um den Faden zuerst eine Haut bildet, die aber unter bestimmten experimentellen Bedingungen leicht aufplatzt und sich vollständig in NaOH auflösen läßt. Es kann also kein Zinkxanthogenat gebildet worden sein. Die Haut konnte isoliert und photographiert werden. Falls kein Modifizier im Spinnbad zugegen war, zeigten sich Querspalten; mit Modifizier versponnen war sie geschlossener und hatte eine gleichmäßige Längsstruktur. Die Haut als solche ist es, die die Diffusion des Spinnbades in den eingehüllten Viscosefaden erschwert und den Fällungsvorgang verlangsamt. An der Hautbildung sind nach Ansicht des Vortr. Zink und Modifizier maßgeblich beteiligt.

K. GöTZE, Krefeld, (Diskussion) hält es für wahrscheinlich, daß durch den Modifizier die Kristallisation des Cellulosehydrates gestört wird, und daß sich um den Viscosefaden eine feinporigere Haut bildet als z. B. beim Verspinnen von normalem Reyon. Diese Poren werden bald durch das aus Zinksulfat und Schwefelwasserstoff gebildete Zinksulfid verstopt.

S. A. RYDHOLM, Säffle (Schweden): *Mehrstuifenkochung*.

Die Herstellung von Sulfitzellstoff in mehr als einer Kochstufe gewinnt an Verbreitung. Ein Verfahren, das sich in der ersten Stufe Natriumbisulfits oder Natriumsulfits ($\text{pH} 4$ oder aber $\text{pH} 8$) und in der zweiten Stufe Natriumbisulfits und schwefliger Säure ($\text{pH} 2$) bedient, ist besonders geeignet Kiefer aufzuschließen. Das Pinosylvin (eine Phenolsubstanz des Kiefernholzes) kondensiert unter den üblichen Bedingungen der Sulfitkochung mit Lignin und macht letzteres reaktionsunfähig. Außerdem stören der Harzgehalt der Kiefer und die große Dichte des Kernholzes, wel-

che das Eindringen der Aufschlußflüssigkeit erschweren. Die Kondensation überwiegt im sauren pH-Bereich. Die Aufschlußschwierigkeiten werden überwunden, wenn man im neutralen oder schwach sauren Medium (1. Kochstufe) das Lignin sulfoniert und so die Kondensation in der 2. sauren Stufe blockiert. Ein weiterer Vorteil des genannten 2-Stufen-Verfahrens ist die höhere Zellstoffausbeute. Im neutralen Medium der 1. Stufe werden nämlich Glucomannane (eine Komponente der Hemicellulosen) gegen die Hydrolyse der 2. Stufe unempfindlich gemacht. Das Verfahren ist auch in Gebrauch, um die Aufschlußschwierigkeiten von in Rinde geflöttem Holz zu beheben. Hier sind es die Gerbstoffe der Rinde, die in das Holz hineindiffundieren und beim Aufschluß kondensieren können.

Um Hoch-Alphazellstoff zu erzeugen, wird eine andere Kombination, nämlich eine saure und eine alkalische Kochstufe angewandt, wobei die saure Kochstufe die Hemicellulosen soweit abbaut, daß ihre normale Alkaliresistenz verloren geht. Wenn das Herauslösen des Lignins hauptsächlich in der 2. Stufe geschieht, spricht man von Vorhydrolyse-Sulfatkochung, die schon seit längerer Zeit zur Herstellung von Zellstoffen für die chemische Weiterverarbeitung benutzt wird. Nach Sivola kann man die Delignifizierung auch in die 1. Stufe verlegen. Man verwendet dabei Bisulfat (pH 4) oder Bisulfat + Schweflige Säure (pH unter 2) und schließt als 2. Stufe eine Sodakokung an, die in erster Linie Hemicellulosen entfernt. Solche Hoch-Alphastoffe lassen sich mit einem gewissen Qualitätsabstand gegen Vorhydrolyse-Sulfat zur Cordherstellung verwenden. Es ist auch möglich, nach diesem Verfahren besonders feste Papierzellstoffe herzustellen.

H. BUCHER, Attisholz (Schweiz): Zur Topochemie des Holzaufschlusses.

Wie an Mikrophotographien gezeigt wurde, quillt bei überwiegender Delignifizierung in besonderem Maße die Faserwand. Bei rascher und energetischer Hydrolyse dagegen werden einzelne Wandteile (Mittelschicht, Außenschicht und Sekundärwand, Tertiärwand) partiell angegriffen.

Wenig erforscht ist die Topochemie der Kohlenhydrat-Spaltung. Hierzu wurden Versuche mit Reaktivfarbstoffen vorgenommen. Diese verbinden sich durch Veresterung mit den primären Hydroxylgruppen der Cellulose. Sobald bei der Hydrolyse ein Abbau von Kohlenhydraten eintritt, verändert sich die Farbe eines mit ¹⁴Cibacronbrillantorange G angefärbten Holzes (vermutlich Glucosid-Bildung). Das besondere Interesse galt den Erscheinungen am gefärbten Holz. Saure Chlorit-Lösung entfärbt den Farbstoff in der Faserwand. Auf diese Weise kann gezeigt werden, daß nicht nur alkalische, sondern auch saure Lösungen durch die Faserwand hindurch zur Mittellamelle diffundieren und nicht von den Tüpfeln her, wie gelegentlich angenommen wurde. Wegen ihres hohen Gehaltes an Pentosanen und Uronsäuren, die keine primären Hydroxyl-Gruppen aufweisen, wird die Tertiärwand von Reaktivfarbstoffen nicht gefärbt. Durch schonende und kontrollierte Hydrolyse konnte die Tertiärwand von Fichtenholz aufgelöst werden, ohne daß die übrige Zellwand angegriffen wurde. Das Hydrolysat der Tertiärwand enthält verschiedene Zucker in folgenden molaren Verhältnissen (bezogen auf Galactose = 1): Xylose (3,3), Mannose (1,8), Arabinose (1,2), Glucose (<0,2). Uronsäuren, deren Anwesenheit durch ¹⁴Viktoriablau B angezeigt wird, ließen sich hier nicht nachweisen. Möglicherweise sind sie in schwer hydrolysierbare Körnchen eingebaut, in die die Tertiärwand zerfällt.

G. JAYME und **G. HUNGER**, Darmstadt: Das elektronenoptische Raumbild von Zellstoff und Papier.

Die Erscheinungen bei der Trocknung von Cellulosefasern wurden an stereo-elektronenoptischen Aufnahmen dreidimensional deutlich gemacht. Beim Trocknen fallen die Fasern nicht zu einem flachen Bündchen zusammen, sondern nehmen die Form einer Mulde oder eines Doppel-T-Trägers an. Spätholzfasern behalten demgegenüber meist ihre Form, nur an der Oberfläche zeigen sie Trocknungsröthen. Es wurden die drei Haupttypen der Faser-Faser-Bindung in Zellstoff- und Papierblättern gezeigt, die lamellenförmige Primärwandbindung, die strangartige Sekundärwandbindung und die Kontaktbindung Faser auf Faser, deren vormalige Haftungspunkte an voneinandergerissenen Fasern erkannt werden konnten. Die Einwirkung mechanischer Abriebkräfte während der Kochung und schließlich eine fortschreitende Mahlung haben zur Folge, daß der Faserfeinbau zunehmend zerstört wird und aus den Faser-Faser-Blättern sich mehr und mehr Fibrillen-Fibrillen-Blätter bilden. Weitere Stereobilder zeigten Füll- und Leimstoffe im Papier sowie die Wirkung einer Glättung auf die Papieroberfläche, die zu einer verblüffend gut sichtbaren Amorphisierung der Oberfläche führt. Beim Bedrucken und Beschreiben werden die Druckfarbteilchen sowie die Bleistiftbestandteile nur an den höchsten Fasererhebungen abgestreift; dem-

gegenüber war die Randlinie eines Druckbuchstabens auf gestrichenem Papier von großer Schärfe. Schließlich ergab noch die Untersuchung einer Tintenschrift, daß die getrocknete Tinte mit ihrer kolloidalen Begleitsubstanz einen amorphen Film über die Fasern hinweggezogen hatte, der in den Faserporen durchhing und hier durch die Trocknungskräfte zum Teil eingerissen war. [VB 360]

Anorganisch-chemisches Kolloquium der T.H. Aachen

am 28. Juni 1960

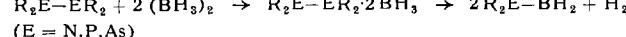
H. NÖTH, München: Neuere Ergebnisse aus der Chemie der Bor-Stickstoff-Verbindungen.

Borhalogenide reagieren mit N-Alkyl-borazanen unter Liganden austausch nach

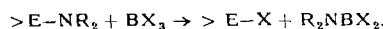


Die so darstellbaren N-Alkyl-B-monohalogen-borazane lagern sich an Amine unter Bildung von Borazylammoniumsalzen $[H_2B(NR_3)(NR_3')X]$ an. Analog können Borazylammoniumsalze des Typs $[R_2B(NR_3)_2]X$ ($R = C_6H_5$, Alkyl, Cl) dargestellt werden.

Ausgehend von der Spaltung des Tetramethyl-hydrazins, Tetramethyl-diphosphins und Tetramethyl-diarsins durch Diboran nach



wurde die Einwirkung von Diboran auf Dimethylamino-Derivate der Elemente B, Si, P, As und S untersucht. Zunächst entstehen BH_3 -Addukte. Diese zersetzen sich unter Bildung von N-Dimethylborazan, Dimethylamin, oder N-Dimethyl-borazin, was auf eine Einleitung der Spaltung der Element-Stickstoff-Bindung durch Hydrid-Verschiebung schließen läßt. Analog spaltete die Borhalogenide die Element-Stickstoff-Bindung:



Für diese Reaktionen wird eine Vierzentrenreaktion diskutiert, in die sich auch die Spaltungsreaktion unter Hydrid-Verschiebung einordnen läßt. Die präparative Auswertung führte beim Hexamethyl-disilazan zu folgenden Verbindungen: $B[NHSi(CH_3)_3]_3$, $[HNBNHSi(CH_3)_3]_3$ und $[CIBNH]_3$ bei der Einwirkung von Borchlorid; $RB(NHSi(CH_3)_3)_2$ und $[RBNH]_3$ bei der Einwirkung von Alkyl- oder Arylbordichlorid; $R_2BNHSi(CH_3)_3$ und R_2BNHBR_2 bei der Einwirkung von Dialkyl-borchlorid. Umsetzungen von Hexamethyl-disilazan mit Borhalogeniden, Y_nBX_{8-n} ($X = \text{Halogen}, Y = \text{Alkyl-, Aryl, RO, } R_2N, RS$), erwiesen sich ganz allgemein als zur Einführung der NH-Gruppe in Bor-Verbindungen geeignet.

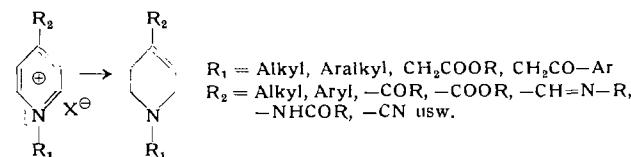
Durch Reduktion von $(R_2N)_2BCl$ mit Na-K-Legierung wurde $(R_2N)_2B - B(NR_2)_2$ ($R = CH_3, C_2H_5$) dargestellt. Die Verbindungen reagieren mit Wasser unter Bildung von $B_2(OH)_4$, mit ROH zu $B_2(OR)_4$ und mit BCl_3 u. a. zu B_2Cl_4 . Analog gab $(R_2N)BCl_2$ (R_2NB). [VB 356]

Chemisches Institut der Universität Gießen

am 21. Juni 1960

K. SCHENKER, Basel: Die Chemie partiell hydrierter Pyridine.

Die Reduktion substituierter Pyridinium-Verbindungen mit Natriumborhydrid wurde untersucht. 1,4-disubstituierte Pyridiniumsalze liefern mit einem Überschuß von Natriumborhydrid in wäßrig-methanolischer Lösung in ausgezeichneten Ausbeuten die entspr. 1,2,5,6-Tetrahydropyridine.



Substituenten haben keinen Einfluß auf das Ergebnis der Reduktion; darin enthaltene reduzierbare Gruppen werden ebenfalls reduziert.

Im Gegensatz dazu lassen sich bei der Reduktion von 1,3-disubstituierten Pyridinium-Verbindungen im allgem. sowohl 1,2,5,6- wie auch 1,2,3,6-Tetrahydropyridine isolieren, wobei die erstgenannten meist überwiegen.

