

glichen werden. Hautpulver, wie es zur Gerbwert-Bestimmung⁴²⁾ verwendet wird, wurde mit Polyacrolein-Lösungen bekannten Trockengehaltes behandelt. Aus der Abnahme des Trockengehaltes ergab sich, daß 100 g Hautpulver etwa 35 g Polyacrolein aufnehmen. Das behandelte Hautpulver ist braun. Bei 3-stündigem Kochen mit Wasser gehen nur 2% in Lösung, während sich das unbehandelte Hautpulver zu etwa 47% löst.

Charakteristisch für eine Gerbung ist die Heraufsetzung der Verleimungstemperatur. Durch Chromsalze kann sie auf über 100°C gesteigert werden. Formaldehyd-gegerbte Kollagenfasern verleimen unterhalb 100°C; die geschrumpften Fasern strecken sich aber wieder beim Abkühlen⁴³⁾ (Ewaldsche Reaktion⁴⁴⁾). Diese Erscheinungen wurden auch an den mit Polyacrolein-Lösungen behandelten Kollagen-Folien und Catgut-Fäden beobachtet (Abb. 4). Die Schrumpfungstemperatur steigt von 60 auf 69°C bzw. von 62 auf 72°C. Bei der langsamen Abkühlung tritt Streckung auf 70–80% der ursprünglichen Länge ein.

Wir sehen in diesem Verhalten einen Beweis dafür, daß die Umsetzung mit Polyacrolein zu einer chemischen Ver-

netzung des Kollagens geführt hat. Bemerkenswert ist, daß dieser Effekt auftritt, obwohl nur eine etwa 25 µ dicke Oberflächenschicht reagiert hat (s. Abb. 3).

Vernetzte Polymere, die nach Schema (4) entstehen, können als „Verbund-Polymere“ bezeichnet werden, da sie als chemische Verbindung zwischen zwei Polymeren anzusehen sind.

A. Henglein⁴⁵⁾ beschreibt die Vernetzung von zwei Polymeren mit Hilfe strahlenchemischer Reaktionen. Er verknüpfte in wäßriger Lösung Polyacrylamid mit Polyvinylpyrrolidon. Die chemische Natur der Vernetzungsstellen ist nicht bekannt, das Formelbild entspricht aber dem Schema (4). Er schlägt für die Vernetzung zwischen zwei ungleichartigen Makromolekülen die Bezeichnung „Co-Vernetzung“ vor.

Prof. Dr. W. Kern möchten wir für großzügige Unterstützung und wertvolle Anregungen unseren herzlichsten Dank aussprechen. Unser Dank gilt ebenso Prof. Dr. A. Küntzel, Darmstadt, für Diskussionen über Gerbwirkungen und die Überlassung von Versuchsmaterial. Fräulein Tschacher und Fräulein Ambach danken wir für die geschickte Ausführung der Photoarbeiten. — Der Firma Degussa, Frankfurt/Main, und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung durch Sachbeihilfen.

Eingegangen am 11. April 1960 [A 51]

⁴²⁾ A. Küntzel: Gerbereichemisches Taschenbuch. 5. Aufl., Verlag Steinkopff, Dresden 1943, S. 170.

⁴³⁾ A. Küntzel, in W. Grassmann: Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation. Springer-Verlag, Wien 1944, Bd. 1, Teil 1, S. 610; s. auch ⁴²⁾, S. 190.

⁴⁴⁾ A. Ewald, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 105, 135 [1919].

⁴⁵⁾ A. Henglein, Makromolekulare Chem. 32, 226 [1959].

Analytisch-technische Untersuchungen

Nachweis sehr kleiner Mengen anorganischer Gase mit einem Ionisationsdetektor

Von Dr. R. LESSER*)

Vakuummetallurgisches Laboratorium der W. C. Heraeus GmbH, Hanau

Zum Nachweis gaschromatographisch getrennter Gase dient u. a. der Ionisationsdetektor. Bei Verwendung von Argon als Trägergas läßt sich beim Nachweis organischer Moleküle eine sehr hohe Empfindlichkeit erreichen. Wegen der relativ hohen Ionisationsenergien anorganischer Gase, wie H₂, O₂, N₂, CO, war es bisher nicht möglich, diese mit der gleichen Empfindlichkeit nachzuweisen. Führt man jedoch dem Detektor zusätzlich sehr kleine, zeitlich konstante Mengen gasförmiger organischer Verbindungen zu, so lassen sich auch anorganische Gase bis zu Mengen von etwa 10⁻⁵ ml noch einwandfrei bestimmen.

Um anorganische Gase in Mengen von wenigen µl zu analysieren, sind gaschromatographische Verfahren besonders geeignet.

Der in der Gaschromatographie am häufigsten verwendete Detektor nutzt die Wärmeleitfähigkeitsdifferenzen zwischen dem Trägergas und den chromatographisch getrennten Gasen aus. Da die Wärmeleitfähigkeiten anorganischer Gase sehr unterschiedlich sind, weist ein solcher Detektor bei Verwendung von Argon als Trägergas z. B. gegenüber Wasserstoff eine hohe Nachweisempfindlichkeit auf, gegenüber Kohlenmonoxyd jedoch nicht. Es ist mit einem solchen Detektor nicht möglich, sehr kleine Mengen von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd in einer Analyse mit etwa der gleichen Genauigkeit zu bestimmen.

Neuerdings hat der sog. β-Strahlen-Ionisationsdetektor Bedeutung erlangt. In diesem wird das Trägergas durch eine radioaktive Quelle ionisiert und der zwischen zwei Elektroden fließende Ionisationsstrom nach Verstärkung auf einem Schreiber registriert. Tritt neben dem Trägergas ein Fremdgas in die Kammer, so ändert sich der Ionisa-

tionsstrom entsprechend der Konzentration des Fremd-gases, wenn dieses einen anderen Ionisationsquerschnitt aufweist als das Trägergas. Nach diesem Verfahren können anorganische und organische Gase bestimmt werden, jedoch ist die Nachweisempfindlichkeit nicht sehr hoch, da die Ionisationsquerschnittsänderungen nicht besonders groß sind.

J. E. Lovelock¹⁾ fand, daß bei Verwendung eines Ionisationsdetektors und von Argon als Trägergas organische Gase mit bedeutend höherer Empfindlichkeit nachgewiesen werden können als bei Verwendung anderer Trägergase. Das erklärt sich folgendermaßen: Bei einer Spannung von 1000 bis 2000 V, die unter den gegebenen Umständen über der Sättigungsspannung von Argon liegt, wird durch die β-Strahlen des Radium-D-Präparates ein kleiner Teil des Argons ionisiert, ein größerer Teil jedoch nur angeregt. Die ionisierten Argon-Atome ergeben einen Ionisationsstrom, der wieder registriert wird. Tritt nun neben dem Argon eine gasförmige organische Substanz in den Detektor ein,

*) Nach einem Vortrag auf der 59. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Bonn, 26. Mai 1960.

¹⁾ J. E. Lovelock, J. Chromatography 1, 35 [1958].

so wird auch ein Teil des organischen Gases direkt ionisiert. Das führt zu einer Änderung des Ionisationsstromes, da das organische Gas einen anderen Ionisationsquerschnitt hat als das Argon. Dieser Effekt wurde soeben beschrieben; er ist relativ unwirksam und wird ganz erheblich durch einen zweiten überlagert: Die angeregten Atome, die eine relativ lange Lebensdauer haben, können ihre Anregungsenergie beim Zusammenstoß mit den organischen Molekülen auf letztere übertragen. Da diese Anregungsenergie mit 11,6 eV höher liegt als die Ionisationsenergien organischer Moleküle, werden diese beim Zusammenstoß ionisiert, und es ergibt sich eine relativ starke Vergrößerung der Zahl der Ionen und damit des Ionisationsstromes. Mit einem nach diesem Prinzip arbeitenden Detektor können sehr hohe Empfindlichkeiten beim Nachweis organischer Verbindungen erzielt werden. Das Verfahren hat aber einen Nachteil: Die Anregungsenergie des Argons liegt mit 11,6 eV zwar höher als die Ionisationsenergien organischer Moleküle (mit Ausnahme von Methan), aber tiefer als die Ionisationsenergien anorganischer Gase, wie H_2 , N_2 , O_2 , CO

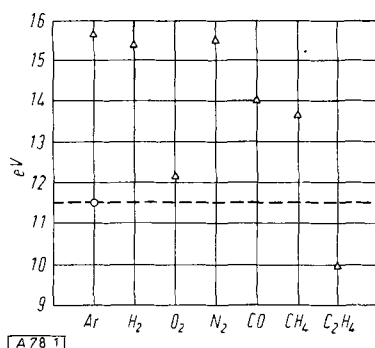


Abb. 1. Ionisationsenergien verschiedener Gase (Δ) im Vergleich zur Anregungsenergie von Argon (○)

usw. (Abb. 1). Wasserstoff-Moleküle können also durch angeregte Argon-Atome nicht ionisiert werden, und somit kann auch nicht die Nachweisempfindlichkeit wie bei organischen Verbindungen erreicht werden.

Wir benutzten ebenfalls den Ionisationsdetektor und reines Argon als Trägergas. Bei der Analyse eines Gemisches von N_2 und CO erhielten wir nur sehr kleine Peaks,

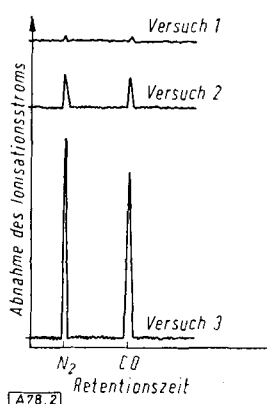


Abb. 2

Unterschiedliche Peakhöhen gleicher Gasmengen in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad des Argons. Versuch 1 = Reinstes Ar. Versuch 2: Ar mit wenig C_2HCl_3 . Versuch 3: Ar mit etwas mehr C_2HCl_3 .

wie es in Abb. 2 schematisch dargestellt ist (Versuch 1). Als wir die Gummidichtung zwischen Säule und Detektor mit Trichloräthylen reinigten und die Anlage wieder in Betrieb nahmen, zeigte sich, daß der Ionisationsstrom des Trägergases etwas stärker geworden war als vorher und in seiner Stärke über längere Zeit ziemlich konstant blieb. Die Gummidichtung hatte bei der Reinigung Spuren von Trichloräthylen zurückgehalten und gab diese beim Betrieb langsam aber stetig an das Argon ab. Durch die angeregten Argon-Atome, die die Trichloräthylen-Moleküle ionisieren,

wurde eine merkliche Vergrößerung des Ionisationsstromes erzielt, der wegen der kontinuierlichen Trichloräthylen-Abgabe des Gummis konstant blieb. Als wir nun wieder N_2 und CO analysierten, fanden wir überraschenderweise, daß die Peaks bei gleichen Gasmengen wie früher erheblich höher geworden waren (Versuch 2). Unser nächster Schritt lag nahe. Wir erhöhten die Konzentration von organischem Gas und erhielten eine noch bedeutendere Steigerung der Empfindlichkeit in der Anzeige von N_2 und CO (Versuch 3).

Zusammenfassend ergibt sich somit folgendes: Wenn man als Trägergas Argon verwendet und dem Detektor mit dem Argon stetig eine kleine, zeitlich konstante Menge gasförmiger organischer Substanz zuführt, so erzeugt man einen relativ hohen konstanten Ionisationsstrom. Kommt aus der Säule eine kleine Menge von z. B. Stickstoff hinzu, so bricht der hohe Ionisationsstrom von Argon plus organischem Gas zusammen, solange der Stickstoff in der Kammer anwesend ist, und man erhält auf dem Schreiber einen Ausschlag. Wie Stickstoff verhalten sich z. B. auch H_2 , O_2 , CO und CH_4 , d. h. alle Gase, deren Ionisationsenergien größer sind als die Anregungsenergie des Argons (vgl. Abb. 1). Somit kann man die hohe Nachweisempfindlichkeit, die mit dem Argon-Ionisationsprinzip für organische Gase erreichbar ist, indirekt für die Analyse anorganischer Gase benutzen.

Eine Schwierigkeit bestand anfänglich darin, den organischen Zusatz über lange Zeit hinweg konstant zu halten. Wir lösten sie dadurch, daß wir nach der Säule, aber vor der Detektorkammer, ein Glasröhrchen mit einer festen organischen Verbindung, z. B. 1.2.4.5-Tetrachlorbenzol, so einführten, daß das Argon daran vorbeiströmte und sich entsprechend dem Dampfdruck der Verbindung mit organischem Dampf belud. Da sich der Detektor und die Säule leicht bei konstanter Temperatur halten lassen, bleibt auch die Aufnahme der organischen Substanz durch das Argon konstant.

Wir fanden noch keine gute und vollständige Erklärung dafür, weshalb der Ionisationsstrom unter diesen Bedingungen in so erheblichem Maße zusammenbricht. Vielleicht wird der Energieaustausch zwischen den angeregten Argon-Atomen und dem organischen Zusatzgas empfindlich gestört, z. B. dadurch, daß die angeregten Argon-Atome ihre Energie durch elastische Stöße an das anorganische Gas verlieren und daher die organischen Gasmoleküle nicht mehr ionisiert werden können. Es scheint sich jedenfalls um einen komplizierteren Vorgang zu handeln, dessen Deutung noch aussteht.

Wir waren speziell an der Analyse von Gasgemischen interessiert, die bei der Heißeextraktion aus Metallen frei werden. Beim Heißeextraktionsverfahren werden Metallproben im Graphittiegel unter Hochvakuum aufgeschmolzen und die freigesetzten Gase gesammelt und analysiert.

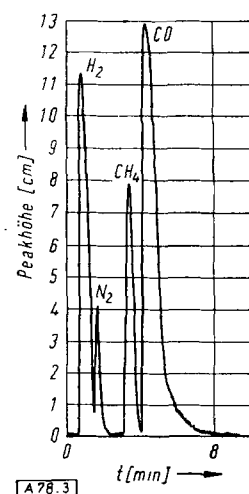


Abb. 3

Analyse eines Gemischs von 164 Nμl H_2 , 11,5 Nμl N_2 , 4,9 Nμl CH_4 und 432 Nμl CO^*

In Abb. 3 ist die Analyse eines Gasgemisches wiedergegeben, das aus einer Probe von Zircaloy-2 gewonnen wurde. Die Gasmengen sind in diesem Fall allerdings relativ groß. Wir bestimmten sie durch Vergleich mit Eichkurven, die an einem Gasgemisch bekannter Zusammensetzung gewonnen wurden. Zur Trennung des Gasgemisches diente eine Säule von 120 cm Länge und einem Innendurchmesser von 4 mm. Die Füllung bestand aus Linde-Molekularsieb 5 Å. Die Säulentemperatur betrug 22 °C, die an die Ionisationskammer angelegte Spannung 1750 V.

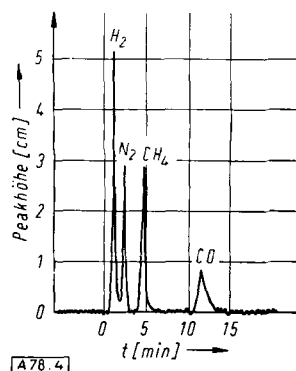


Abb. 4
Analyse eines Gemisches
von 36,4 N µl H₂, 2,4 N µl N₂,
0,50 N µl CH₄
und 7,2 N µl CO *)

*) Die Peakhöhen und Retentionszeiten der Abb. 3 bis 5 lassen sich nicht direkt miteinander vergleichen, da unter verschiedenen Bedingungen gearbeitet wurde.

In Abb. 4 ist die Analyse einer kleineren Gasmenge wiedergegeben. Sie wurde aus einer Niobprobe gewonnen. Es handelte sich um ein relativ reines Niob, das durch Elektronenbeschuß bei 10⁻⁵ Torr geschmolzen und dadurch weitgehend entgast und gereinigt worden war. Die gefundenen Gasgemenge ergeben nach Abzug des Blindwertes der Heißeextraktionsapparatur für das Niob einen Gehalt von 4 ppm Wasserstoff, 6 ppm Stickstoff und 13 ppm Sauerstoff.

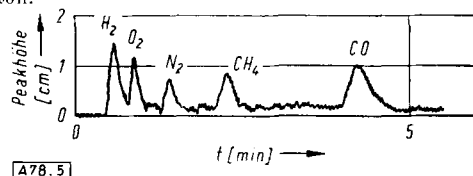


Abb. 5 Analyse eines Gemisches von 0,06 N µl H₂, 0,02 N µl O₂, 0,06 N µl N₂, 0,005 N µl CH₄ und 0,06 N µl CO *)

Abb. 5 zeigt die Analyse einer bedeutend kleineren Menge eines Gasgemisches, dessen Zusammensetzung bekannt war. Vermutlich kann durch Variation der Bedingungen, wie Veränderung der Spannung, der Menge oder der Art des organischen Zusatzes, eine noch weitere Steigerung der Nachweisempfindlichkeit erreicht werden. Hervorzuheben ist, daß die Ergebnisse mit einem handelsüblichen Seriengerät erzielt wurden.

Etwa zur gleichen Zeit wie wir hat V. Willis²⁾ unabhängig von uns den gleichen Effekt gefunden.

Eingegangen am 16. August 1960 [A 78]

²⁾ V. Willis, Nature [London] 184, 894 [1959].

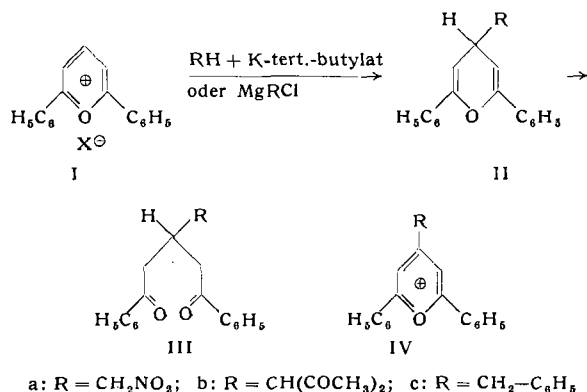
Zuschriften

Die Darstellung von 4- (bzw. 2-)H-Pyranen aus Pyryliumsalzen

Von Prof. Dr. K. DIMROTH
und Dipl.-Chem. K. H. WOLF

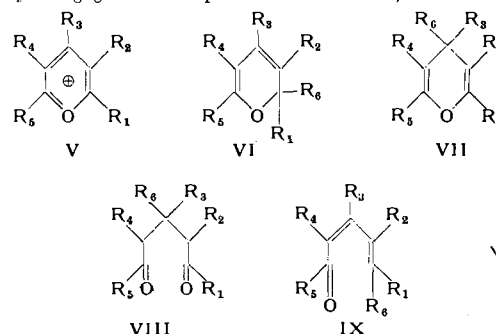
Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

2,6-Disubstituierte Pyryliumsalze (I) addieren CH-acide Verbindungen wie Nitromethan, Acetylaceton, Cyannessigester usw. unter Bildung 4-substituierter 2,6-Diphenyl-4H-pyranen (IIa,b)¹⁾. Gleichartig gebaute Verbindungen, wie IIc, erhält man aus den Perchloraten von I in etwa 80% Ausbeute mit Grignard-Reagenzien. Bei der Hydrolyse mit 25-proz. HCl entstehen in 85-proz. Ausbeute 1,5-Diketone (IIIa, c); mit 70-proz. HClO₄ erhält man aus IIa und b unter Abspaltung des eingeführten nucleophilen Restes I zurück, aus IIc jedoch unter Abspaltung eines Hydrid-Ions ein neues, 4-substituiertes Pyrylium Salz IVc. Diese Reaktion eignet sich zur Synthese neuer Pyryliumsalze.



2,4,6-Trisubstituierte Pyryliumsalze (V) reagieren im Prinzip ähnlich. Mit nucleophilen Agentien konnten wir²⁾, besonders gut mit 2,4-Diphenyl-6-tert.-butyl-pyryliumsalzen (Vb), die lange gesuchten Primäraddukte (VIa-c) unserer Aromatisierungsreaktionen³⁾ isolieren. Mit Grignard-Reagenzien erhält man aus V analoge γ- (oder α-?) Pyranerivate VII (a-d, f, g). Aus V₆ bildet sich direkt IXe (R₆=CH₂-C₆H₅). Durch Hydrolyse mit äthanolischer HCl entstehen aus VII 1,5-Diketone VIII, doch konnte bei VIIb daneben auch das zweifach ungesättigte Keton IXb

(R₆=CH₂-C₆H₅) erhalten werden⁴⁾. Ganz anders verhalten sich diese Pyrane gegenüber 70-proz. Perchlorsäure⁵⁾.



a: R₁=R₃=R₆=C₆H₅; R₂=R₄=H
b: R₁=R₃=C₆H₅; R₂=R₄=H; R₅=C(CH₃)₂
c: R₁=R₃=R₅=p-CH₃O-C₆H₄; R₂=R₄=H
d: R₁=R₃=R₅=CH₃; R₂=R₄=H
e: R₁=R₂=R₃=R₄=R₅=C₆H₅
in VII a-d außerdem: R₆=CH₂-C₆H₅ VIa = Va + R₅=CH₂NO₂
VII f = Va + R₆=CH₂-α-C₁₀H₇ VII b = Va + R₅=CH(COCH₃)₂
VII g = Va + R₆=CH₂-C₆H₄-OCH₃(4) VI c = Vb + R₅=CH(COCH₃)₂
Eingegangen am 22. Juni 1960 [Z 975]

¹⁾ K. Dimroth u. G. Neubauer, Angew. Chem. 69, 720 [1957]; F. Kröhnke u. K. Dickoré, Chem. Ber. 92, 46 [1959]. — ²⁾ W. Michel, Diplomarbeit, Marburg 1960. — ³⁾ K. Dimroth, Angew. Chem. 72, 331 [1960]. — ⁴⁾ Siehe auch G. Köbrich, Angew. Chem. 72, 348 [1960]. — ⁵⁾ K. Dimroth u. K. H. Wolf, Angew. Chem. 72, 778 [1960].

Triphenylphenoxy-katalysierte Dehydrierung von 4H-Pyran-Derivaten

Von Prof. Dr. K. DIMROTH und Dipl.-Chem. K. H. WOLF
Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Die Dehydrierung von 4H-Pyran-derivaten (I)¹⁾, die an C-4 einen Kohlenstoffrest mit mindestens einem H-Atom tragen, zu Dehydropyranen (II) gelingt nicht mit FeCl₃, Bleitetraacetat u. a. m., wohl aber, wie F. Kröhnke und K. Dickoré²⁾ in der 4H-Flaven-Reihe gefunden haben, mit KMnO₄ in Dimethylformamid. Einfacher und mit wesentlich besserer Ausbeute (73 bzw. 87%) verläuft diese Dehydrierung, wenn man das Pyran mit alkalischer Cyanoferrat-III-Lösung in Gegenwart von etwa 1–2 Mol-% 2,4,6-