

Festigkeiten. Durch Vergleich der Verfahren ergibt sich, daß die Zellstoff-Festigkeit in der Reihenfolge sauren Sulfitverfahren, Sulfitverfahren bei pH 4, Sulfataufschluß besser werden, was sowohl für ungebleichte als auch für gebleichte Qualitäten gilt. Durch Erhöhung der Kochausbeute der pH 4- und der Sulfatzellstoffe ließen sich die Festigkeitswerte in beiden Fällen verbessern.

G. JAYME, U. GASCHE und M. DUBACH, Attisholz und Darmstadt: Über Gesetzmäßigkeiten beim sauren Sulfataufschluß mit Calcium und Natrium als Basen.

Es ist nicht ohne weiteres einzusehen, daß der Holzaufschluß anders verläuft, wenn man anstelle von Calciumbisulfit und schwefriger Säure unter genau vergleichbaren Bedingungen Natriumbisulfit und schweflige Säure einwirken läßt. Recht sorgfältige Kochversuche mit Fichtenholz bei verschiedenen Temperaturen, verschiedener Menge Base und verschiedenen Aufschlußzeiten zeigten deutliche Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionsausbeute. Insbesondere ergab sich in umfangreichen Vorversuchen, daß eine „Imprägnierzeit“ bei 70–80 °C in beiden Fällen angebracht ist, diese im Falle des Natriumbisulfit aber sehr viel kürzer zu sein braucht. Der nach der Natriumbisulfit-Kochung vorliegende Stoff (Ausbeute 0,5–1 % höher) enthält nicht nur weniger grobe Teile, sondern auch weniger Asche, weniger Harz und ist heller. Es wird angenommen, daß beim Eindringen der Kationen der Aufschlußflüssigkeit in die Faserwand des Holzes Natrium-Ionen und Calcium-Ionen verschieden stark quellend bzw. entquellend wirken.

J. SCHURZ, Graz: Untersuchungen an Lösungen von Cellulosenitrat in Butylacetat.

Ein besonderes Anliegen der Untersuchungen war, festzustellen, ob merkliche Anteile Cellulose in verdünnten Lösungen in einem anderen als dem monomolekularen Zustand gelöst sind. Aus einem Buchenkunstseidenzellstoff wurde Cellulosenitrat hergestellt und in Fraktionen unterteilt. An den Lösungen dieser Cellulosenitrat-Fraktionen in Butylacetat wurden osmotische und Lichtstreuungsmessungen ausgeführt, um so die Molekulargewichte zu bestimmen und zur ebenfalls gemessenen Viscosität in Beziehung zu setzen. Weder bei den osmotischen, noch bei den viscosimetrischen Messungen zeigten sich irgendwelche Unregelmäßigkeiten, die auf das Vorhandensein größerer Molekülverbände in Lösung schließen ließen. Bei den Lichtstreuungsmessungen jedoch ergaben sich Störungen. Man ließ die Lösung zur Vervollständigung des Auflösungsvorganges eine Woche stehen und filtrierte dann durch ein Bakterienfilter, Porengröße etwa 1 μ. Der dadurch abgetrennte sog. „Gelanteil“ lag in der Größenordnung von 5–10 %. Aus der Molekulargewichtsbestimmung vor und nach der Filtration konnte das Molekulargewicht des Gelanteiles ausgerechnet werden, das 5- bis 10-mal so hoch ist wie das der zugehörigen Fraktion.

G. JAYME, Darmstadt: Neue Beiträge zur Theorie der Entstehung der Blattfestigkeit.

Elektronenoptische Aufnahmen deuteten an, daß die mehr oder weniger dichte Lagerung der Mikrofibrillen, d. h. ihre Packungsdichte, auf die mechanischen Eigenschaften der Zellstoff-Faser von Einfluß ist:

Von früheren Arbeiten ist bekannt, daß waldfeuchtes Holz, das ohne jede Trocknung nach dem Sulfatverfahren aufgeschlossen wird, in ungemahlenem Zustand besonders feste Zellstoffe ergibt. Beginnt man die Mahlung, werden diese Festigkeitswerte erheblich vermindert, sind aber noch immer über den Werten handelsüblicher getrockneter Zellstoffe. Gleichzeitig mit der hohen Festigkeit der ungemahlenen Stoffe geht ein hohes Wasserrückhaltevermögen, ein Maß für den Quellungszustand, einher. Die ohne Trocknung hergestellten Stoffe befinden sich also noch oder fast noch im nativen Quellungszustand, und daher röhrt ihre Festigkeit. Bei der Mahlung solcher Stoffe nimmt anfänglich die Quellung ab, d.h. es tritt eine Schrumpfung ein. Wie elektronenoptische Aufnahmen der Faseroberfläche zeigen, ist in ungemahlenem Zustand die Oberfläche rauh, die einzelnen Fibrillen liegen locker; die gemahlenen Zellstoffe zeigen eine weitauß „geschlossene“ Oberfläche, die in ihrer Dichte noch übertroffen wird von denjenigen getrockneten Zellstoffen. Eine ideale Zellstoffmahlung stellt die Behandlung mit Ultraschall dar, bei der die Quellung gefördert wird, die Faserlänge aber erhalten bleibt. — Ein weiterer Einblick in die Fasermorphologie wurde durch elektronenoptische Aufnahmen von Dünnschnitten des Faserquerschnittes vermittelt, aus dem man in einem Falle die Kohlenhydrate, im anderen Falle das Lignin entfernt hatte. Man sieht die Lücken, die die Herauslösung je einer Komponente hinterläßt, und erkennt, wie innig sich die beiden Komponenten in der Faserwand durchdringen. In der Mittellamelle und in der Tertiärwand von Nadelholztracheiden ist das Lignin angereichert.

E. ADLER, Göteborg: Über den Stand der Lignin-Forschung.

Durch spezifische, milde Reaktionen gelang es, verschiedene Strukturelemente in Lignin nachzuweisen und mengenmäßig zu bestimmen. Als Untersuchungsmaterial diente ein schonend gewonnenes Holz lignin aus Fichte nach Björkman.

Die Anzahl von Guajacylpropan-Einheiten mit freiem Phenolhydroxyl kann durch Oxydation mit Perjodat bestimmt werden, denn hierbei reagieren die phenolischen Ringe unter Abspaltung des Methoxyls in Form von Methanol und gleichzeitiger Ausbildung einer o-Chinon-Gruppierung. Die von Teuber beschriebene Reaktion von Phenolen mit dem Fremyschen Radikal ließ sich zur Ermittlung der Anzahl „unkondensierter“, d. h. in o-Stellung zum Phenolhydroxyl nicht substituierter Ringe verwenden. Anzahl und Stellung der Carbonyl-Gruppen in den Propan-Seitenketten sowie die kleinen Mengen vorhandener Äthylen-Doppelbindungen wurden mit Hilfe mehrerer Methoden festgelegt. Eine selektive Oxydation α-ständiger Hydroxyle erlaubte die quantitative Erfassung dieser für die technischen Reaktionen des Lignins wichtigen Gruppen. Von den Dimerstrukturen wurde die seit langem diskutierte Phenylcumaran-Struktur durch eine ebenfalls neu gefundene Reaktion nachgewiesen und bestimmt. Schließlich wurde das Vorkommen der wichtigen Arylglycerin-β-aryläther-Struktur durch neue Ergebnisse gestützt. [VB 501]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 27. Juli 1961

W. HERR, Köln: Abweichungen in der Isotopenzusammensetzung einiger natürlicher Spurenelemente.

Einer der großen Vorteile der Aktivierungsanalyse ist, daß man häufig neben der absoluten Menge eines Spurenelementes auch dessen Isotopen-Zusammensetzung bestimmen kann. Interesse verdient die Anwendung auf Spuren von Gasen und leicht flüchtigen Stoffen zur geologischen Altersbestimmung und in Bezug auf noch offene Fragen über die kosmische Häufigkeit der Elemente.

Beispielsweise läßt sich der Gehalt an radiogen gebildetem ^{40}Ar von Mineralien und Stein-Meteoriten über eine Neutronen induzierte Aktivität ^{41}Ar ($\tau = 1,8$ h) ermitteln. Aus dem gleichzeitig erfaßten Radionukliden ^{37}Ar und ^{39}Ar kann die Menge an Verunreinigung durch „normales“ Luft-Argon bzw. die Menge des im Mineral vorhandenen Kaliums angegeben werden. Auf ähnliche Weise wurde auch das für Datierungen wichtige $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ -Verhältnis gemessen. Neue Möglichkeiten zur geologischen Altersbestimmung haben sich jüngst durch die Anwendung der Rhenium-Osmium-Methode ergeben; erstmals war so die Datierung von Eisenmeteoriten möglich. Diese erwiesen sich im großen und ganzen als gleichaltrig mit den nach anderen Methoden datierbaren Steinmeteoriten.

Über die Neutronenreaktionen (n,p) und (n,α) gelingt auch der Nachweis von Spurenelementen (z. B. Helium und Lithium über die stabilen Isotope ^3He und ^6Li), die nur in Mengen von 10^{-9} bis 10^{-10} g/g vorhanden sind und als Reaktionsprodukte der energiereichen kosmischen Strahlung anzusprechen sind. Dies wird aus gleichzeitigen Messungen der extrem schwachen β-Radioaktivität der Meteorite bestätigt. Bemerkenswerterweise lassen sich z. B. aus der ^{36}Cl -Aktivität und dem ^{36}Ar -Gehalt (in welches sich ^{36}Cl umwandelt) sog. Strahlungsalter errechnen. Diese wurden zu $500 \cdot 10^6$ Jahre, in einem besonderen Falle nur zu $\sim 70 \cdot 10^6$ a, gefunden.

Die „Strahlungsalter“ geben wahrscheinlich den Zeitpunkt an, zu welchem Planetoide oder auch größere Objekte in unserem Sonnensystem zusammengestoßen sind. Aus diesen Untersuchungen folgt außerdem, daß wir integral mit einer Konstanz der kosmischen Strahlung, zumindest über einen Zeitraum von mehreren Millionen Jahren, rechnen dürfen. [VB 514]

GDCh-Ortsverband Hannover

am 18. Juli 1961

G. GATTOW, Göttingen: Zur Kristallchemie von Kupfer-Verbindungen.

Der Verlauf der Kristallfeld-Stabilisierungsenergien von Verbindungen (z. B. Halogenide) der Übergangsmetalle ($3d^n4s^2$) zeigt bei den Cu^{2+} -Verbindungen ein Maximum. Die verzerrten „oktaedrischen“ Koordinationen um das Cu^{2+} ($4+1, 4+2, 2+4$ usw.) lassen sich zwar durch den Jahn-Teller-Effekt erklären, jedoch sagt die Ligandenfeld-Theorie nichts über das normale Verhalten in der Kristallchemie des Kupfers aus. Während Cu^{2+} in CuSO_4 isomorph durch Zn^{2+} u. a. ersetztbar ist, gibt es keine Kupferverbindungen bei den Doppelsulfaten vom kubischen Langbeinit-Typ $A_{\frac{1}{2}}B_2^{2+}(\text{SO}_4)_3$ [$A^+ = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4^+$; $B^{2+} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$,

Zn, Mn, Cd, Ca] oder bei den Verbindungen vom Eulytin-Typ. Bei den Seleniten vom Typ $\text{MeSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnten die Verbindungen mit Me = Mg, Ni, Co, Cu, Zn, Mn in Form von Einkristallen hergestellt werden; die Cu^{2+} -Verbindung kristallisiert rhombisch, während die übrigen Glieder eine trikline Symmetrie besitzen und isostrukturell zueinander sind. Ähnliche Abweichungen gelten auch für MeSeO_3 , $\text{MeSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MeSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ usw.

Die Farbe wasserfreier und nichtbasischer anorganischer Cu^{2+} -Verbindungen hängt von der Art des Anions ab. Werden H_2O -Moleküle oder OH^- -Ionen in die Koordinationssphäre des Kupfers eingebaut (vorwiegend planare Koordination), dann können Farbänderungen nach grün oder blau auftreten. Die Farbe dunkelblauer Cu^{2+} -Verbindungen mit anorganischen Sauerstoffsäuren läßt sich durch eine unsymmetrische Beeinflussung des planaren Kraftfeldes um das Cu^{2+} (Koordinationszahl: 4 + 1) erklären.

Die Bestimmung der Kristallstrukturen von $\text{NH}_4\text{Cu}_2\text{S}_4$ und NH_4CuS_4 mit Patterson-, Fourier- und Differenz-Synthesen ergab, daß im $\text{NII}_4\text{Cu}_2\text{S}_4$ neben den Resten eines aufgeweiteten Kupferritters und eines deformierten NH_4HS -Gitters noch statistisch verteilte Cu-Atome vorliegen. Die Struktur des NH_4CuS_4 dagegen wird von S_2^- -Ketten aufgebaut; dieses steht in qualitativer Übereinstimmung zu den IR- und UV-Untersuchungen.

Die durch Direktkalorimetrie bestimmten Bildungsenthalpien im System Cu-Se zeigen, daß auch in der Thermochemie der Kupferverbindungen Besonderheiten auftreten. [VB 510]

GDCh-Ortsverband Nord-Württemberg

Stuttgart, am 20. Juli 1961

K. SCHWABE, Dresden: Über den Lösungsmitteleinfluß bei der Polarographie.

Untersuchungen über den Stromanstieg bei der Verwendung von quartären Ammonium-Verbindungen als polarographische Leitelektrolyte ergaben, daß die Fußpotentiale mit der Größe der Alkyreste im allg. ansteigen, z. B. $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4^{\oplus}$ -3,15 V (gegen ges. Kalomel-Elektrode). Dadurch ließ sich u. a. die polarographische Reduktion des Cyanamids und Acetons genauer untersuchen. Cyanamid wird bei -2,33 V (ges. Kalomel-El.) in $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{OH}$ reduziert. Aus der pH -Abhängigkeit der Stufenhöhe folgt, daß nur das Molekül, nicht das Anion, reduzierbar ist; die kinetische Stufe läßt vermuten, daß die Reduktion über die Diimin-Form erfolgt. Aceton ergibt in $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{OH}$ ein pH -unabhängiges Halbstufenpotential von -2,56 V. Die Verschiebung der irreversiblen Stufe mit dem Leitelektrolyten macht eine Reduktion durch primär abgeschiedene H-Atome wahrscheinlich, Reduktionsprodukt ist nur Isopropanol. Eine größere Anzahl anderer gesättigter aliphatischer Ketone zeigt etwa das gleiche Halbstufenpotential. Am Beispiel der Trichloressigsäure und des DDT konnte gezeigt werden, daß bei irreversiblen Reduktionen stark adsorbierbare Kationen das Halbstufenpotential nach positiven Werten, stark kapillaraktive Anionen beträchtlich nach negativen Werten verschieben. Die Proportionalität zwischen dem Logarithmus der Leitelektrolytkonzentration und dem Halbstufenpotential weist auf eine starke Veränderung der Elektronenübergangswahrscheinlichkeit hin. p-Chlorphenol-p-chlorbenzolsulfonat (Ovotran) wird nicht in LiCl , dagegen in $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^{\oplus} \text{OOC-CH}_3$ bei -1,6 V reduziert und läßt sich neben DDT sowie γ -Hexachlor-cyclohexan polarographisch bestimmen. Organische Lösungsmittel können aus vielen Ursachen auf das Halbstufenpotential einwirken. Bei irreversiblen Reduktionen, aber auch bei manchen reversiblen Prozessen (z. B. $\text{Cd}^{2+}/\text{CdHg}$) negativieren sie beträchtlich. Im Falle der Trichloressigsäure verschiebt sich das Halbstufenpotential exponentiell mit der DK des Lösungsmittelgemisches. Bei der reversiblen Reduktion des Chloranils unter Protonenaufnahme läßt sich die Verschiebung des Halbstufenpotentials durch das Lösungsmittel aus der mit Glaselektrode gemessenen pH -Änderung berechnen. [VB 515]

[VB 515]

GDCh-Ortsverband Darmstadt

am 4. Juli 1961

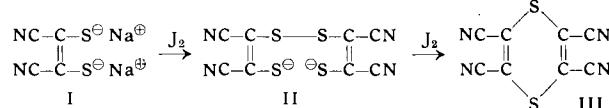
G. BÄHR, Freiburg/Brsg.: Neues aus der Chemie des Schwefelkohlenstoffes¹⁾.

Ergänzend zu früheren Ergebnissen²⁾ wurde gefunden, daß Tetraäthylammonium-cyan-dithioformiat mit Ausbeuten um 80 % in einer „Eintopfreaktion“ aus Schwefelkohlenstoff, Natriumcyanid und Tetraäthylammoniumbromid in Formamid gewinnbar ist; die Umsetzung verläuft sogar beim Schütteln der Salzkomponenten mit Schwefelkohlenstoff in Wasser. Die wäßrige Lösung des

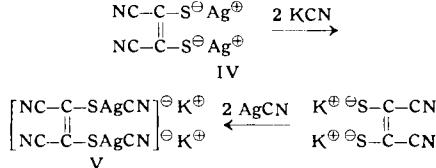
¹⁾ Unter Mitarbeit von W. Bergold, H. Biebling, H. Dame, G. Schleitzer, F. Steiner, E. Stengel und H. Wernet.

²⁾ Angew. Chem. 68, 525 [1956].

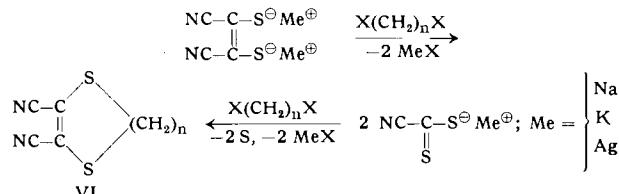
aus Natrium-cyan-dithioformiat unter spontaner Entschwefelung entstehenden Dinatriumsalzes des Dimercapto-maleinsäuredinitrils (I) liefert beim Schütteln mit benzolischer Jodlösung zunächst das Dinatriumsalz eines disulfidischen Anions (II), das weiter zum symmetrisch gebauten Tetracyan-dithiin (III) oxydiert wird:



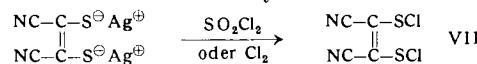
Das sekundäre Bleisalz hingegen wird von Jod in organischen Medien zu einer ringförmigen Verbindung mit einem Schwefel-Atom mehr als III oxydiert. Das rote, schwerlösliche sekundäre „Silbersalz“ (IV) löst sich leicht in Kaliumcyanid-Lösung unter Bildung des eigenartigen Komplexes V, der auch beim Eintragen von Silbercyanid in die Lösung des sekundären Kaliumsalzes entsteht:



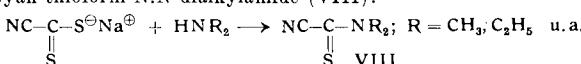
Die cyclischen Produkte VI der Reaktion zwischen den sekundären Salzen und 1,ω-Dihalogenalkanen erhält man auch bei deren Umsetzung mit Cyanidthioformaten unter spontaner Entschwefelung, wobei aber höhermolekulare Nebenprodukte entstehen.



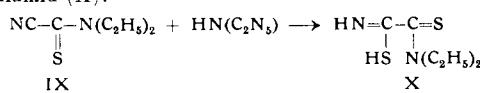
Ähnliche Cyclisierungen gelingen ausgehend von sek. Salzen des Dimercapto-maleinsäuredinitrils, z. B. mit Phosgen, Thiophosgen, Arsentrichlorid, Schwefeldichlorid, Thionylechlorid, nicht aber mit Sulfurylchlorid, das ebenso wie freies Chlor, etwa das Silbersalz (IV) in das auffallend stabile Bis-sulfenylchlorid VII überführt:



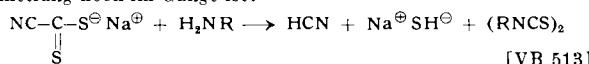
Die Aminolyse von Natrium-cyan-dithioformiat verläuft unterschiedlich. Dimethyl- oder Diäthylamin greift zunächst an der Dithiocarboxyl-Gruppe an unter Bildung der bisher unbekannten Cyan-thioform-N,N-dialkylamide (VIII):



Weiteres Dimethylamin eliminiert den Cyan-Rest, wobei Tetramethyl-thioharnstoff entsteht, während sich Diäthylamin an die Cyan-Gruppe des Cyan-thioform-N,N-diäthylamids (IX) anlagert unter Bildung der Iminothiol-Form von Dithiooxalsäure-N,N-diäthyl-diamid (X):



Aus (X) spaltet basisches Bleicarbonat Schwefelwasserstoff ab unter Rückbildung von IX. Primäre aliphatische Amine entfernen zugleich die SH- und die NC-Gruppen und liefern kristallisierende, orangefarbige Verbindungen von der gleichen Zusammensetzung, aber doppelten Molekulargröße wie Senföle, deren Konstitutionsermittlung noch im Gange ist:



am 11. Juli 1961

J. W. LINNETT, Oxford: A Re-examination of the Lewis-Langmuir-Octet-Rule.

Nach Anschauungen von G. N. Lewis besteht das bei einer Verbindungsbildung angestrebte Oktett aus vier Elektronenpaaren. Vortr. konnte zeigen, daß es sinnvoller ist, einen Aufbau des Oktetts aus zwei „Elektronenquartette“ E_1 und E_2 , anzunehmen. ($E_1 \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$; $E_2 \downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$). Dabei stoßen sich die Elektronen mit gleichem Spinzustand mehr ab als die Elektronenpaare mit entgegengesetztem Spinzustand. Im Molekül ist jeder Kern von zwei Tetraedern umgeben, deren Ecken von den Elektronen je eines Elek-