

($K_p = 217,9 \text{ } ^\circ\text{C}$) bei $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ mehr als dreimal so lange zurückhielt als n-Hexadecan ($K_p = 287,5 \text{ } ^\circ\text{C}$) beliebig eingestellt werden. Für die Trennung der Alkylbenzole von n-Paraffinen wurden bei $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ die Selektivitätskoeffizienten 1,2 ($x = \text{O}$ (II)), 3,0 ($x:y = 1:1$, (III)), 4,1 ($x:y = 3:1$, (IV)) und 6,1, ($y = \text{O}$, (V)) gefunden. Die entsprechenden Selektivitätskoeffizienten lagen für das Trennproblem

Alkylbenzole/Cyclohexane zwischen 1,1 und 3,0
prim. Alkohole/Äther zwischen 0,4 und 2,1
und Ketone/Äther zwischen 0,8 und 2,8

Die Verschiebungen der Retentionsvolumina beim Übergang zu einem Siliconöl der nächsten Polaritätsstufe lassen sich leicht abschätzen, da hierbei im Gegensatz zu den bisher bekannten stationären Phasen unterschiedlicher Polarität das chemische Grundgerüst I erhalten bleibt und sich nur die Anzahl der in der Moleköl enthaltenen Cyanalkyl-Gruppen ändert. Da diese Öle außerdem einen großen Selektivitätsbereich erfassen, können sie als Standard-Trennflüssigkeiten dienen. Für die Lösung vieler Trennprobleme genügen bereits die vier Öle (II)–(V). Da sie sowohl bei höheren Temperaturen (bis $150 \text{ } ^\circ\text{C}$, z.T. bis über $200 \text{ } ^\circ\text{C}$) als auch schon bei Zimmertemperatur wirksam sind, eignen sie sich als selektive stationäre Phasen in temperaturprogrammierten Säulen.

Erfahrungen mit einer katalytischen Verbrennungszelle zur Bestimmung geringer Substanzmengen

G. Schay, Gy. Székely und G. Traply, Budapest

In Anbetracht der erheblichen Verbrennungswärmen organischer Substanzen ist eine beträchtliche Steigerung der Registrierungsempfindlichkeit zu erreichen, wenn der Hitzdraht einer Katharometerzelle in der üblichen Schaltung zur katalytischen Verbrennung benutzt wird. Die entspr. Zelle war ein 10 cm langes Glasrohr, lichtes Volum 0,18 ml, mit einem axial ausgespannten Pt-Draht von 50μ , überzogen mit Pt : Pd als Katalysator. Die Verbrennung geht zumeist schon bei einer Drahttemperatur von $150 \text{ } ^\circ\text{C}$, immer aber bei $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ glatt und schnell vor sich.

Die Detektoreigenschaften der Zelle wurden zunächst mit je einer Substanz im O_2 -Strom im frontalen Versuch geprüft, wobei sich vollkommene Linearität mit der Konzentration bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit, bzw. mit der Geschwindigkeit (bis etwa 90 ml/min) bei konstanter Konzentration ergab. Mit einem Kompensographen von 50 mV Vollausschlag ergab sich ohne jede zusätzliche Verstärkung z. B. für Amylalkohol eine Empfindlichkeit von $12,5 \text{ mV } \mu\text{g}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, entsprechend $1,39 \text{ V cal}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

Auch bei der Untersuchung von Elutionspeaks ergab sich vorzügliche Linearität innerhalb weiter Grenzen zwischen Flächeninhalt und eingeführter Menge.

Da der Schlauchanschluß der Glaszelle an eine analytische Kolonne leicht eine Vergiftung des Katalysators herbeiführen kann, wurde später eine Metallzelle gebaut. Als Analysenbeispiel wurde ein technisches Xylol angeführt (99,5% Xylol-

Isomere, 0,38% Toluol, 0,12% Benzol,) dessen gesättigter Dampf in O_2 der Kolonne zugeführt wurde (etwa $30 \mu\text{g}$). Die Peakflächen (für die Hauptkomponente $5,13 \text{ mV sec}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$, Kompensograph von 2 mV Vollausschlag, ohne zusätzliche Verstärkung) mußten wegen der Verschiedenheit der Verbrennungswärmen korrigiert werden, doch dann gab die Auswertung des Chromatogramms eine vorzügliche Übereinstimmung mit der bekannten Zusammensetzung.

Verbrennungszellen sind einfach herzustellen, und ohne besondere Verstärkung ist mit der gewöhnlichen Katharometer-Schaltung eine Empfindlichkeit zu erzielen, die nur um etwa 1-2 Zehnerpotenzen geringer ist, als die der Flammenionisationsdetektoren.

Die Bedeutung gaschromatographischer Methoden für die Chemie der Boralkyle und Borhydride

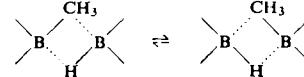
G. Schomburg, Mülheim/Ruhr

Beide Verbindungsklassen zeichnen sich durch hohe Reaktivität gegen Sauerstoff und teilweise auch gegen Wasser aus. Gaschromatographische Methoden erfordern daher neben Überlegungen über die thermische Stabilität und Flüchtigkeit besondere Vorkehrungen zur Anpassung des gaschromatographischen Systems an das hohe Reaktionsvermögen.

Zur Identifizierung vieler nur gaschromatographisch isolierbarer Substanzen dienten die Massenspektrometrie in kontinuierlicher und diskontinuierlicher Kombination sowie die Infrarotspektroskopie (besonders für die Borhydride).

Die Bearbeitung folgender Probleme gelang mit Hilfe der Gaschromatographie:

- 1) Schnelle Trennung von miteinander im Gleichgewicht stehenden Boralkylen, Borhydriden sowie bestimmten sauerstoffhaltigen Boralkylen.
- 2) Geschwindigkeitsbestimmung von über Wasserstoff- oder Alkyl-Brücken verlaufenden Reaktionen z. B.



3) Trennung von isomeren Boralkylen (normale, verzweigte, cyclische).

4) Trennung von Wasserstoffbrücken-Assoziaten wie Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkylboranen und deren Isomeren, z. B. Trennung des cis- und trans-Isomeren des sym. Dimethylboran.

5) Ermittlung der Retentionsvolumina homologer, gemischter Boralkyle und Borhydride und ihrer Gesetzmäßigkeiten in Abhängigkeit von Struktur und Kohlenstoffzahl. Der Einfluß der Donator-Acceptor-Komplexbildung zwischen stationärer Phase und Borverbindung.

6) Identifizierung von Boralkylen und Borhydriden in einfachen und komplizierten Mischungen durch Massenspektrometrie und Infrarotspektroskopie.

7) Quantitative Analyse von Boralkyl-Mischungen.

[VB 615]

Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure

26. bis 29. Juni 1962 in Baden-Baden

Über den Abbau von Kohlehydraten bei der Zellstoff-Herstellung

O. Samuelson, Göteborg

Der Abbau der Kohlehydrate bei der Sulfitkochung ist eine saure Hydrolyse, bei der theoretisch pro Spaltstelle eine neue Carbonylgruppe entsteht. Eine von Albertson und Samuelson entwickelte Carbonyl-Bestimmungsmethode, die mit Hydri-

zin arbeitet, ergab erstmals eine „Carbonylgruppenausbeute“ von 84-95%, wenn man die Zahl der Spaltstellen gleich 100 setzt. Bei der sauren Sulfitkochung entstehen außerdem merkliche Mengen Aldonsäuren, die mit Hilfe von Austauschersäulen getrennt werden konnten. In einem Falle wurden in einer Ablauge Xylonsäure, Arabonsäure, Mannonsäure, Gluconsäure und Galaktosäure in einer Menge gefunden, die etwa dem vierten Teil der in der Ablauge üblichen Zucker entspricht. Das sog. Bisulfitverfahren, das im Gegensatz zur

sauren Sulfitkochung mit reiner Bisulfitlösung ohne überschüssige schweflige Säure arbeitet, ergibt eine Ablauge, die sehr viele schon in Lösung gegangene, aber noch nicht bis zum Zucker abgebauten Hemicellulosen enthält. Sie tragen z. T. ebenfalls Aldonsäure-Endgruppen und entstehen durch Oxydation der Carbonyl-Endgruppen mit Bisulfit.

Elektronenoptische Beobachtungen über den Feinbau von Nadel-Holzzellen

G. Jayme und D. Fengel, Darmstadt

Die Vervollkommnung der Ultramikrotome ermöglicht die Anfertigung extrem dünner Schnitte (z. B. 100 Å), die sich zur elektronenmikroskopischen Abbildung eignen. Sie geben einen Einblick in die Feinstruktur der Zellwände. So zeigte sich nach einer Delignifizierungsbehandlung und Quellung im Faserquerschnitt von Fichtentracheiden eine Lamellenstruktur. Die Cellulose der Faserwand scheidet sich offenbar bei ihrem Wachstum in Form von Lamellen ab. Diese sind nicht, wie oft angenommen wird, in konzentrischen Tagesringen, sondern unregelmäßig rings um das Lumen angeordnet.

Synthetische Fasern als Papierrohstoff

D. Brüning, Ludwigshafen

Der Verarbeitung synthetischer Fasern aus regenerierter Cellulose, Polyester, Polyacrylnitril und Polyamiden zu papierähnlichen Gebilden stehen Schwierigkeiten entgegen. Erst unlängst ist es gelungen, die in endlosen Strängen gesponnenen Fasern einwandfrei auf die als optimal erkannte Faserlänge von 5–6 mm zu kürzen. Die Neigung synthetischer Fasern zur Flockenbildung erfordert den Zusatz dispergierender Netzmittel und das Verdünnen des Stoffauflaufs auf der Papiermaschine auf 0,02–0,1 % Stoffdichte. Um die Blattbildungseigenschaften synthetischer Fasern und ihre initiale Naßfestigkeit zu verbessern, kann man verschiedene Wege beschreiten: a) Zusatz von Bindemitteln wie z. B. wasserlöslichen oder unlöslichen Celluloseäthern, Dispersionen von Kunststoffen wie Polyvinylacetat oder Polyacrylester etc. b) Zusatz der sog. Fibriids, die von Du Pont auf Basis Polyester, Polyamid und Polyacrylnitril in den Handel gebracht werden. Diese sog. quasifibrillierten Feinfasern sind unter besonderen Spinnbedingungen hergestellt, wodurch flächenförmig zerfranze Polymere – ähnlich gemahlenem Zellstoff – entstehen. Die Fibriids schmelzen niedriger als das Fasermaterial, dem sie zugesetzt werden. Bei Hitzebehandlung verschweißen sie das Fasergut. Man kann auch das ganze Fasermaterial in einen fibrillierbaren Zustand überführen. Fibrillierbare Polyacrylnitril-Fasern sind unter dem Namen „Dra-lon-Fibrill“ erhältlich. Verarbeitungsversuche zeigten, daß die Mahlung dieser Fasern besser im Refinern als in Holländern vonstatten geht. Eine interessante Neuentwicklung stel-

len die sog. „Schlauchfasern“ aus regenerierter Cellulose dar. Sie sind dünnwandig und verfilzen gut. Es ließen sich bei Versuchen auf einer Papiermaschine Vliese von 25–120 g/m² von seidigem Glanz herstellen.

Wegen ihrer chemischen und physikalischen Beständigkeit eignen sich Papiere aus synthetischen Fasern besonders für Landkarten, Dokumente, Karteikarten, Filter, Overlay-Papiere etc. Der Preis ist allerdings verglichen mit Zellstoff noch hoch. Vollsynthetische Fasern kosten 10.– DM/kg, Celluloseregeneratfasern 3.– bis 4.– DM/kg.

Absoluteichung des Staudinger-Indexes von Cellulose-Derivaten zur Molekulargewichtsbestimmung

M. Marx-Figini, Mainz

Es gelang, die bei der Messung der Viscosität angewandten unterschiedlichen Bedingungen nachträglich numerisch auf Standardbedingungen umzurechnen und zu einer guten Übereinstimmung der vorliegenden Einzelmessungen zu kommen. Als Standardbedingungen wurde festgelegt: Nitrocellulose von 13,8 % Stickstoffgehalt, Lösungsmittel Aceton, Temperatur 20°C, Geschwindigkeitsgefälle 200 sec⁻¹. Nach der Korrektur vom Standard abweichender Bedingungen ergab sich für zahlreiche Meßreihen der Literatur und eigene Versuche eine gekrümmte Kurve der Viscositätszahl (η) in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad (P), die sich für P < 1000 durch die Gerade $\eta = 0,82 \cdot P$, für P > 1000 durch $\eta = 4,6 \cdot P^{0,76}$ annähern läßt.

Hochausbeutezellstoffe und deren Eigenschaften

H. W. Giertz, Trondheim

Um die Ausbeute bei Sulfitzellstoffen zu steigern, kann man einmal die Kochtemperatur erniedrigen. Zum Beispiel verändert sich die Ausbeute bei Kochungen bei 140°C gegenüber solchen bei 120°C um 2 %. Ein anderer Weg, die Ausbeute zu erhöhen, ist die sog. Glukomann-Stabilisierung, d. h. die Stabilisierung bestimmter Hemicellulosen, die auf diese Weise im Zellstoff verbleiben. Man erreicht sie durch Bisulfitkochung (pH etwa 4) oder Zweistufen-Kochverfahren. Nach diesen schonenden Kochmethoden wird der Defibrierungspunkt (freiwilliges Auseinanderfallen des Faserverbandes) nach höheren Ausbeuten hin verschoben. Bei Bisulfitverfahren liegt der Defibrierungspunkt bei 60 %, bei 2-Stufen-Verfahren bei 65–68 %. Solche ungebleichten Stoffe enthalten auf der Faseroberfläche hochgequollene Substanzen aus Hemicellulose und Ligninsulfosäure. Sie lassen sich schnell mahlen und besitzen hohe Reißlängen. Da infolge der höheren Ausbeute in einem Papierblatt weniger Fasern auf die Flächeneinheit entfallen als bei Verwendung eines Zellstoffes normaler Ausbeute, ist ihre Weiterreißfestigkeit geringer.

[VB 621]

Enzymatische Aktivität des Zentralnervensystems

Internationales Neurochemisches Symposium

17. – 21. Juni 1962 in Göteborg (Schweden)

In der Sektion „Enzymologie der Energiegewinnung und Ionenbewegung“ berichtete A. Geiger (Chicago) über Untersuchungen am isoliert durchströmten Katzenhirn. Er konnte zeigen, daß nur ein kleiner Teil der auf dem Blutweg zum Gehirn gebrachten Glucose direkt zu CO₂ verbrannt wird. Der größte Teil des Glucose-Kohlenstoffes geht primär in die sauren Aminosäuren des Gehirns über. Diese Befunde wurden unter anderen Versuchsbedingungen von R. Vrba und M. K. Gaitonde (Surrey, England) bestätigt. Geiger konnte

weiterhin seine früheren Befunde bestätigen, nach denen die Wirkung der Leber auf den Glucose-Transport ins Gehirn zum Teil durch Uridin + Cytidin ersetzt werden kann. Weitere 10 Faktoren sind nötig, um die Wirkung von Leberextrakten voll zu ersetzen. Untersuchungen von J. Järnefelt (Stockholm) zeigten, daß die Befunde von Hokin und Hokin (1959) über den Verlauf des Na-Transportes in der Tränendrüse des Albatros nicht auf das Gehirn übertragen werden dürfen, sondern daß hier ein anderer Mechanismus vorliegt.