

bei 250–295 °C behandelt [9], jedoch jetzt nur bei Normaldruck oder im Vakuum. Einige Äther- und C–C-Bindungen werden durch S_N2-Reaktion mit HS[–] oder CH₃S[–] gespalten. Die Produkte sind u. a. Phenol, Alkylphenole, Brenzcatechin, Alkylbrenzcatechine, Phenolcarbonsäuren, (CH₃)₂S und (CH₃)₂S → O.

K. Kratzl und E. Risnyovsky, Wien (Österreich), führten alkalische Hydrolysen von etwa 20 Modellsubstanzen aus, um Auskunft über den Verlauf der anaeroben alkalischen Spaltung von Lignosulfonsäuren aus Gymnospermen zu erhalten. Die Sulfonsäure-Gruppierung ist zur Reaktivitätssteigerung notwendig. Sulfonsäuren, die sich von Aldolen ableiten, ergeben Ketone; Säuren, die Acyloin-Derivate sind, ergeben Carbonsäuren. Eine doppelte β-Eliminierung wird postuliert. Aus Lignin entstehen beträchtliche Mengen an Vanillin, Acetaldehyd, Acetovanillon und Formaldehyd.

C. de Choudens und R. A. Quiles, Grenoble (Frankreich), oxydierten 2-proz. Lösungen von Lignin in NaOH bei 100 °C und 5–30 atm Sauerstoff. CO₂, Ameisen- und Essigsäure, Acetovanillon, Vanillin, p-Hydroxybenzaldehyd, und Syringaldehyd sowie die entsprechenden Säuren wurden chromatographisch nachgewiesen.

Den Einfluß der physikalischen Eigenschaften, insbesondere des Schmelzpunktes, des Lignins (auch im Sägemehl verschiedener Korngröße) auf die Geschwindigkeit der Sulfittierung bei 70, 95 und 135 °C und pH = 3 oder 7 hat A. Björkman, Kopenhagen (Dänemark), studiert. Chemische Reaktionen sind nicht geschwindigkeitsbestimmend. Kinetische Gleichungen für das Auflösen des Lignins – einen Prozeß erster Ordnung – wurden aufgestellt. Von isoliertem Lignin lösen sich etwa 10 % sofort. Methyliertes oder mit NaBH₄ reduziertes Lignin löst sich langsamer als unbehandeltes Lignin.

D. A. I. Goring, Montreal (Kanada), hat das Molekulargewicht und die Konfiguration von 5 Fraktionen des Lignosulfonates aus Fichte bestimmt. Lichtstreuung und Sedimentationsbestimmungen in der Ultrazentrifuge ergaben Werte von 5000 bis 130000. M_w/M_n = 3,1, d. h. die Molgewichte streuen stark. Dialyse durch Membranen geeichter Porengröße ergab 9 Fraktionen mit Molgewichten zwischen 37000 und 1270000. Die Moleküle sind kugelförmige Knäuel unregelmäßiger Ketten. Elektronenmikroskopische Aufnahmen weisen auf einen Moleküldurchmesser von 60 Å; die Dialyse-

[9] T. Enkvist, J. Turunen u. T. Ashorn, Tappi 45, 128 (1962).

versuche ergaben 47 Å. Erwärmen der Moleküle führt nicht zu kleineren Aggregaten, d. h. die geknäuelten C₉-Ketten sind miteinander durch kovalente Bindungen verbunden und sind keine einfachen Micellen. [VB 842]

Synergistische Wirkungen bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion

H. Irving, Leeds (England)

GDCh-Ortsverband Hannover, am 9. Juli 1964

Als synergistische Wirkung bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion anorganischer Kationen bezeichnet man die Erscheinung, daß ein Gemisch aus zwei Lösungsmitteln einen größeren Extraktionskoeffizienten ergibt als jedes der beiden Lösungsmittel allein. Man glaubte zunächst, dieses Phänomen sei auf Uran(VI) und phosphorhaltige Lösungsmittel beschränkt. 1959 postulierte Irving, daß synergistische Wirkungen viel allgemeiner sein sollten, und wies einen sehr großen Effekt für Gemische aus TTA (Thenoyltrifluoracetone) und TBP (Tributylphosphat) oder TBPO (Tributylphosphinoxid) bei der Extraktion von Uran(VI) nach. Synergistische Wirkungen wurden später auch bei der Extraktion von anderen Actiniden in verschiedenen Oxydationsstufen, Lanthaniden, Übergangsmetallen der ersten langen Periode und sogar von Erdalkalimetallen entdeckt.

Der Vortragende beschrieb synergistische Wirkungen bei der Extraktion von Indium, Protactinium und Plutonium mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen sowie unveröffentlichte Untersuchungen über die Verwendung heterocyclischer Amine und Diamine, um die Extraktion von Kupfer(II) mit Acetylaceton, von Kobalt(II) mit TTA und von Nickel mit Diacetyl-bisbenzoylhydrazon zu verstärken. Die Zusammensetzung der extrahierbaren Addukte wurde bestimmt. Durch α-Substitution verringert sich der synergistische Effekt des Pyridins, was auf eine sterische Behinderung der Koordination zurückgeführt werden kann.

Wenn die Extraktion des Bis-chelates CoT₂ [*] durch zwei Basen A und B infolge Adduktbildung (CoT₂A₂, CoT₂B₂) verstärkt wird, kann die Bildung des gemischten Komplexes CoT₂AB einen zusätzlichen synergistischen Effekt haben, was sich wiederum zum Nachweis solcher gemischten Komplexe ausnutzen läßt. [VB 839]

[*] T = Thenoyltrifluoracetone.

RUNDSCHAU

Ionenpaarbildung in wäßrigen Lösungen wiesen H. Lee und J. K. Wilmschurst durch Ramanspektroskopie nach. Entartete Eigenschwingungen von Nitraten, Sulfaten, Carbonaten, Perchloraten und Ammoniumsalzen spalten bei höheren Konzentrationen auf. Vermutlich sind die auf diese Weise zu beobachtenden Ionenpaare so gebaut, daß Kation und Anion ein Wassermolekül der ersten Hydrathülle gemeinsam haben. Es wird auf den Unterschied zwischen den hohen „spektroskopischen“ und den niedrigen „kinetischen“ Ionenpaarkonzentrationen hingewiesen, der davon herrührt, daß die Beobachtungszeit in der Schwingungsspektroskopie in der Größenordnung von 10^{–12} sec liegt. / Austral. J. Chem. 17, 943 (1964) / –Hz. [Rd 109]

Zur schnellen Bestimmung von CO₂, besonders in der organischen Elementaranalyse, eignen sich relativ-konduktometrische Verfahren. Nach W. Bartscher und W. Schmidts wird der Quotient der Leitfähigkeiten einer zur CO₂-Absorption

verwendeten und einer unveränderten Natronlauge gemessen; der nicht-lineare Zusammenhang wird durch eine geeignete Schaltung linear wiedergegeben. Nur die Meßzelle und die Vergleichslösung sind auf gleicher Temperatur zu halten. Zur Bestimmung geringer CO₂-Mengen muß die NaOH-Konzentration klein sein, was unvollständige Absorption zur Folge haben kann; diese Störung läßt sich durch Zugabe des Enzyms Carbonanhydrase oder durch Pufferung mit Aminoverbindungen, z. B. mit Aminoäthanol, ausschalten. Die dadurch erreichte Genauigkeitssteigerung ermöglicht es, z. B. Kohlenstoff in organischen Substanzen auch bei Einwaagen unter 1 mg mit der Genauigkeit herkömmlicher Methoden zu bestimmen. / Z. analyt. Chem. 203, 168 (1964) / –Gn. [Rd 146]

Die Bildung negativer Ionen in Alkalihalogeniddämpfen untersuchte H. Ebinghaus im Massenspektrometer. Er fand Ionen der Form M[–], X[–], MX[–] und M₂X[–], wobei M die Alkalien Li bis Cs und X die Halogene F bis J bedeuten. Die Ionen ent-