

Azeotrope Gemische aus Pyridinbasen und Phenolsäuren

Von Dr. W. MATHES.

Mitteilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Dr. F. Raschig G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.

Für Pyridin und seine Homologen Picolin, Lutidin usw. ist im Schrifttum allgemein der Sammelbegriff Pyridinbasen üblich, während für Phenol und dessen Homologen Kresol, Xylenol usw. neben dem Ausdruck „saure Öle“ hauptsächlich „Phenole“ als Sammelbegriff gebraucht wird. Das Wort „Phenole“ führt immer wieder zu Unklarheiten und Irrtümern, hauptsächlich in Patentschriften, so daß vorgeschlagen wird, für Phenol und seine Homologen den Sammelbegriff Phenolsäuren zu verwenden und das Wort Phenol für das niedrigste Glied der Reihe zu reservieren.

Aus Schmelzpunktkurven ist bekannt, daß es definierte Verbindungen zwischen Phenolsäuren und Pyridinbasen gibt¹⁾. Für Phenol und Pyridin liegt diese Verbindung beim Mol-Verhältnis 2 : 1, für p-Kresol und Pyridin bei 1 : 1. Für Phenol und Pyridin wurde die Existenz einer Verbindung durch Bestimmung des Molekulargewichts ermittelt²⁾.

Auch aus anderen Anzeichen kann auf das Vorhandensein solcher Verbindungen geschlossen werden. So ist z. B. beim Zusammengeben von Phenol und Pyridin eine erhebliche Erwärmung bemerkbar und auch die Löslichkeitsverhältnisse ändern sich beim Zusammengeben von Pyridinbasen und Phenolsäuren in Richtung einer schwereren Löslichkeit. Fügt man z. B. zu einer 6%igen Lösung von Phenol in Wasser Pyridin zu, so fällt sofort ein Öl aus, obwohl beide Komponenten für sich allein in Wasser leicht löslich sind. Damit hängt auch zusammen, daß das bei analytischen Arbeiten übliche Ausschütteln von in Wasser gelösten Phenolsäuren mittels Benzol-Chinolin so ungleich besser möglich ist als mit Benzol allein.

Auch das „Hinaufziehen“ des Siedepunktes von Pyridin in Gegenwart von Phenol ist in der Praxis der Teerverarbeitung schon lange beobachtet worden, ohne daß jedoch hier dieselbe Klarheit herrscht, wie sie infolge Aufnahme der Schmelzdiagramme für den flüssigen und festen Zustand möglich geworden ist. Wir haben dieses Gebiet näher untersucht und eine Reihe von azeotropen Gemischen festlegen können.

Die azeotrope Mischung Phenol-Pyridin siedet bei 183,6° und hat eine Zusammensetzung von 87,1% Phenol und 12,9% Pyridin. Die Existenz dieser azeotropen Mischung erklärt die von Wille²⁾ beobachtete Einengung des Siedepunktes von Phenol-Pyridin-Gemischen und erklärt weiter, warum die Verbindung aus 2 Mol Phenol und 1 Mol Pyridin nur unter Zersetzung destilliert werden kann; denn das Mol-Verhältnis Phenol zu Pyridin in dem azeotropen Gemisch ist 5,68. Aus der Verbindung mit dem Molverhältnis 2 destilliert daher zunächst solange Pyridin, bis sich das Mol-Verhältnis 5,68 eingestellt hat. Von da an ändert sich die Zusammensetzung nicht mehr.

Soweit Pyridinbasen mit Phenolsäuren azeotrope Mischungen geben, sind es immer solche mit Maximum-Siedepunkt. Mit Phenol bilden alle bisher untersuchten Pyridinbasen azeotrope Mischungen. Dagegen ist auffallend, daß die Kresole weder mit Pyridin noch mit α -Picolin konstant siedende Gemische geben, obwohl bei niedriger Temperatur Verbindungen auftreten. Anscheinend ist die Differenz der Siedepunkte doch schon zu groß, um die Bildung azeptroper Mischungen zu gestatten. Die Kresole sind also im Gegensatz zu Phenol durch Destillation von Pyridin und α -Picolin zu trennen. Eine Ausnahme macht lediglich das Paar o-Kresol und α -Picolin, bei dem uns eine Trennung lediglich bis zu einem Gehalt von 4% Pyridin gelungen ist. Auch das 2,6-Lutidin ist aus dem Gemisch mit den Kresolen durch Destillation rein zu gewinnen. Die Einzelheiten gehen aus den folgenden Tabellen hervor.

	% Pyridin-base	% Phenol	Siedepunkt korrigiert	Versuch Nr.
Pyridin.....	12,9	87,1	183,6	1
α -Picolin.....	21,3	78,7	185,3	2
2,4-Lutidin.....	39,9	60,1	194,6	3
2,6-Lutidin.....	27,7	72,3	186,3	4
Kollidin.....	46,7	53,3	195,8	5

Tabelle 1. Phenol und Pyridinbasen. — Azeotrope Mischung.

	% Pyridin-base	% o-Kresol	Siedepunkt korrigiert	Versuch Nr.
Pyridin.....	kein azeotropes Gemisch			6
α -Picolin.....	4,2	95,8	191,9	7a und 7b
2,4-Lutidin.....	29,8	70,2	197,7	8
2,6-Lutidin.....	kein azeotropes Gemisch			9
Kollidin.....	37,2	62,8	198,7	10

Tabelle 2. o-Kresol und Pyridinbasen. — Azeotrope Mischungen.

	% Pyridin-base	% m-Kresol	Siedepunkt korrigiert	Versuch Nr.
Pyridin.....	kein azeotropes Gemisch			11
α -Picolin.....	kein azeotropes Gemisch			12
2,4-Lutidin.....	23,1	76,9	206,9	13
2,6-Lutidin.....	kein azeotropes Gemisch			14
Kollidin.....	28,9	71,1	207,5	15

Tabelle 3. m-Kresol und Pyridinbasen. — Azeotrope Mischungen.

	% Pyridin-base	% p-Kresol	Siedepunkt korrigiert	Versuch Nr.
Pyridin.....	kein azeotropes Gemisch			16
α -Picolin.....	kein azeotropes Gemisch			17
2,4-Lutidin.....	23,1	76,9	205,5	18
2,6-Lutidin.....	kein azeotropes Gemisch			19a und 19b
Kollidin.....	29,3	70,7	207,2	20

Tabelle 4. p-Kresol und Pyridinbasen. — Azeotrope Mischungen.

Versuche.

Löslichkeit von Phenol und Pyridin in Wasser.

A.

18,88 g Phenol (0,2 Mol) werden mit Wasser zu 300 cm³ gelöst und 7,9 g Pyridin (0,1 Mol) hinzugegeben. Es fallen aus und werden nach einigem Stehen abgetrennt 18 cm³ = 18,97 g Öl bestehend aus 12,02 g Phenol und 5,81 g Pyridin. Von insgesamt 26,78 g fallen also 17,83 g = 66,5% aus.

B.

18,88 g Phenol (0,2 Mol) werden mit Wasser zu 300 cm³ gelöst und 15,89 g Pyridin (0,2 Mol) hinzugegeben. Es fallen aus und werden nach einigem Stehen abgetrennt 25,0 cm³ = 25,14 g Öl bestehend aus 15,6 g Phenol und 9,3 g Pyridin. Von insgesamt 34,77 g fallen also 24,9 g = 71,8% aus.

Azeotrope Destillation.

In orientierenden Vorversuchen wurde zunächst die ungefähre Zusammensetzung der azeotropen Gemische durch Destillation in einer 30 cm hohen, mit Raschig-Ringen aus Glas gefüllten Kolonne ermittelt. Die Hauptversuche wurden dann i. allg. in einer Kolonne mit 75 cm hoher Ringschicht aus Glas RR und einem Rücklaufverhältnis von 0,1 vorgenommen. In einigen Sonderfällen wurde auch eine Kolonne mit 2 m hoher R-Ringschicht benutzt. Verwendet wurden amtlich geprüfte Thermometer mit 1/10 Gradeinteilung unter Berücksichtigung von Thermo-

Einwaage 50,4 g Pyridin und 349,6 g Phenol, 75 cm wirksame Ringschicht, Barometer 767,1 mm.						Durchschnitt
Nr.	Temperatur °C	g Destillat	cm ³ 1 n Säure	g Pyridin	% Pyridin	
1	183,24	23,95	30,5	2,41	10,1	12,9
2	183,34	24,75	34,4	2,72	11,0	
3	183,34	19,95	29,3	2,32	11,6	
4	183,37	23,85	36,2	2,86	12,0	
5	183,39	20,80	32,8	2,60	12,5	
6	183,41	28,28	44,7	3,53	12,5	
7	183,41	21,31	34,6	2,74	12,9	
8	183,41	17,05	27,6	2,18	12,8	
9	183,41	19,16	32,4	2,56	13,4	
10	183,38	36,69	58,4	4,62	12,6	
11	183,45	20,18	32,9	2,60	12,9	

Siedepunkt 183,41° + 0,53° Temp. Korrr. — 0,32° Druck Korrr. = Siedepunkt korrr. 183,62°

Versuch 1. Phenol und Pyridin.

Einwaage 93,2 g α -Picolin und 306,8 g Phenol, 75 cm wirksame Ringschicht, Barometer 758,6 mm.						Durchschnitt
Nr.	Temperatur °C	g Destillat	cm ³ 1 n Säure	g Picolin	% Picolin	
1	183,7	~ 20	—	—	—	21,3
2	184,66	~ 20	—	—	—	
3	184,60	~ 20	—	—	—	
4	184,67	26,68	64,4	5,99	22,5	
5	184,67	24,21	56,9	5,30	21,9	
6	184,67	21,00	48,6	4,52	21,5	
7	184,69	21,53	49,1	4,57	21,2	
8	184,70	20,97	48,0	4,47	21,3	
9	184,70	25,28	57,8	5,38	21,3	
10	184,70	20,94	47,8	4,45	21,3	
11	184,70	21,29	48,6	4,52	21,2	

Siedepunkt 184,70° + 0,58° Temp. Korrr. + 0,06° Druck Korrr. = Siedepunkt korrr. 185,34°

Versuch 2. Phenol und α -Picolin.

¹⁾ Bramlye, J. chem. Soc. [London] 109, 649 [1916].

²⁾ Wille, Brennstoff-Chem. 23, 271 [1942].

meter- und Druckkorrektur. Das Destillat wurde in Teilmengen von $\sim 20 \text{ cm}^3$ aufgefangen, gewogen und analysiert.

Die Titration der Pyridinbasen erfolgte nach Zugabe von $\sim 50 \text{ cm}^3$ Wasser mit 1-normaler Säure und Methylorange. Sofern der Umschlag Schwierigkeiten bereitet, z. B. bei den Gemischen der Kresol-Pyridinbasen, konnte durch Zusatz von Methylalkohol bis zur Klärlichkeit leicht Abhilfe geschaffen werden. Die Titration ließ sich mit einer Genauigkeit von $\pm 0,3\%$ durchführen mit Ausnahme des 2,6-Lutidins, wo durchweg etwas zu hohe Werte gefunden wurden und die Fehlergrenze daher $\pm 0,6\%$ beträgt. Die verwendeten Ausgangsmaterialien wurden durch sorgfältige Destillation gereinigt und nur Produkte verwendet, die innerhalb $0,2^\circ$ übergingen.

Einwaage 156 g Lutidin und 244 g Phenol, 75 cm wirksame Ringschicht, Barometer 767,7 mm.						Durchschnitt
Nr.	Temperatur $^\circ\text{C}$	g Destillat	cm^3 1 n Säure	g Lutidin	% Lutidin	
1	193,64	22,09	58,2	6,23	28,2	39,9
2	193,54	21,39	74,6	7,99	37,3	
3	193,90	18,44	66,7	7,14	38,7	
4	193,95	24,86	91,4	9,79	39,4	
5	194,00	20,44	75,7	8,11	39,7	
6	194,03	22,11	81,7	8,75	39,6	
7	194,00	25,77	97,4	10,43	40,5	
8	194,00	25,59	95,3	10,21	39,9	
9	194,00	25,22	94,4	10,11	40,1	
10	194,00	26,92	99,9	10,70	39,7	
11	194,00	20,75	77,2	8,27	39,8	
12	194,00	19,90	74,2	7,95	39,9	
13	194,00	12,98	48,4	5,18	39,9	

Siedepunkt $194,00^\circ + 0,92^\circ$ Temp. Kor. — $0,36^\circ$ Druck Kor. = Siedepunkt kor. $194,56^\circ$.

Versuch 3. 2,4-Lutidin und Phenol.

Einwaage 84 g Lutidin und 216 g Phenol, 75 cm wirksame Ringschicht, Barometer 764,5 mm.						Durchschnitt
Nr.	Temperatur $^\circ\text{C}$	g Destillat	cm^3 1 n Säure	g Lutidin	% Lutidin	
1	185,55	17,23	53,3	5,71	33,1	27,7
2	186,0	18,70	53,9	5,77	30,9	
3	186,0	12,83	42,5	4,55	35,5	
4	186,0	14,90	38,6	4,13	27,7	
5	186,05	15,76	40,4	4,33	27,5	
6	186,08	16,93	44,1	4,72	27,9	
7	186,08	10,06	26,2	2,81	27,9	
8	186,08	18,55	47,7	5,11	27,5	
9	186,10	10,01	26,0	2,78	27,8	
10	186,10	21,45	55,2	5,91	27,6	
11	186,10	10,34	26,8	2,87	27,8	
12	186,10	21,36	54,5	5,84	27,3	
13	186,10	15,58	39,7	4,28	27,5	

Siedepunkt $186,1^\circ + 0,52^\circ$ Temp. Kor. — $0,36^\circ$ Druck Kor. = Siedepunkt kor. $186,26^\circ$.

Versuch 4. 2,6-Lutidin und Phenol.

Einwaage 143 g Kollidin und 168 g Phenol, 75 cm wirksame Ringschicht, Barometer 762,9 mm.						Durchschnitt
Nr.	Temperatur $^\circ\text{C}$	g Destillat	cm^3 1 n Säure	g Kollidin	% Kollidin	
1	193,5	23,84	77,0	9,32	39,1	46,7
2	194,99	24,30	88,0	10,66	43,8	
3	195,0	21,74	82,3	9,97	45,8	
4	195,1	23,32	89,5	10,84	46,5	
5	195,1	29,80	114,7	13,89	46,6	
6	195,1	21,86	84,4	10,22	46,7	
7	195,1	21,87	84,4	10,22	46,7	
8	195,0	27,85	107,6	13,04	46,8	
9	195,0	24,06	92,3	11,18	46,5	
10	195,05	33,42	129,3	15,66	46,8	
11	195,05	28,33	109,3	13,24	46,7	
12	195,1	12,54	48,5	5,87	46,8	
R	—	—	69,0	8,36	—	

Siedepunkt $195,05^\circ + 0,86^\circ$ Temp. Kor. — $0,14^\circ$ Druck Kor. = Siedepunkt kor. $195,77^\circ$.

Versuch 5. Kollidin und Phenol.

Einwaage 28 g Pyridin und 372 g o-Kresol, 75 cm wirksame Ringschicht.						Durchschnitt
Nr.	Temperatur $^\circ\text{C}$	g Destillat	cm^3 1 n Säure	g Pyridin	% Pyridin	
1	187,05	21,35	102,3	8,09	37,9	37,2
2	188,4	21,78	53,1	4,20	19,3	
3	188,7	23,30	38,5	3,05	13,3	
4	189,0	21,76	28,8	2,28	10,5	
5	189,22	19,35	21,4	1,69	8,7	
6	189,34	20,08	19,1	1,51	7,5	
7	189,50	18,66	16,5	1,30	7,0	
8	189,64	17,20	12,4	0,98	5,7	
9	189,76	23,02	13,7	1,08	4,7	
10	189,88	25,28	14,1	1,11	4,4	
11	189,90	22,99	8,5	0,67	2,9	
12	190,0	23,21	7,2	0,57	2,5	
13	190,07	20,15	5,4	0,43	2,1	
14	190,12	23,38	5,6	0,44	1,9	
15	190,18	25,53	3,0	0,24	0,9	
16	190,2	21,84	1,9	0,15	0,7	
17	190,2	18,78	1,2	0,09	0,5	

Versuch 6. Pyridin und o-Kresol.

Einwaage 17,5 g α -Picolin und 332,5 g o-Kresol, 75 cm wirksame Ringschicht.						Durchschnitt
Nr.	Temperatur $^\circ\text{C}$	g Destillat	cm^3 1 n Säure	g Picolin	% Picolin	
1	184,8	20,32	8,0	0,75	3,7	4,2
2	189,8	24,26	12,6	1,17	4,8	
3	190,0	20,77	11,2	1,04	5,0	
4	190,05	22,02	11,9	1,11	5,0	
5	190,1	28,46	15,3	1,42	5,0	
6	190,1	18,48	10,1	0,93	5,1	
7	190,12	24,30	13,1	1,21	5,0	
8	190,2	30,11	16,4	1,52	5,0	
9	190,2	28,24	15,4	1,43	5,1	
10	190,2	22,71	12,5	1,16	5,1	
11	190,2	26,55	14,4	1,35	5,1	
12	190,3	25,32	13,9	1,25	4,9	
13	190,5	24,90	13,5	1,26	5,1	
R	—	—	19,1	—	—	

Versuch 7a. α -Picolin und o-Kresol.

Einwaage 14 g α -Picolin und 336 g o-Kresol, 2 m wirksame Ringschicht, Barometer 755,4 mm.						Durchschnitt
Nr.	Temperatur $^\circ\text{C}$	g Destillat	cm^3 1 n Säure	g Picolin	% Picolin	
1	186,5	15,94	5,1	0,47	2,9	4,2
2	187,0	24,97	8,4	0,78	3,1	
3	187,05	22,57	8,5	0,79	3,5	
4	187,05	24,82	9,4	0,88	3,5	
5	187,05	30,72	12,7	1,18	3,8	
6	187,05	22,08	9,2	0,86	3,9	
7	187,05	21,38	9,2	0,86	4,0	
8	187,05	28,28	12,5	1,16	4,1	
9	187,0	24,51	11,1	1,03	4,2	
0	187,0	30,60	14,5	1,35	4,4	
11	187,0	23,36	11,1	1,03	4,4	
R	—	—	—	—	—	

Siedepunkt $187,0^\circ + 4,72^\circ$ Temp. Kor. + $0,21^\circ$ Druck Kor. = Siedepunkt kor. $191,93^\circ$.

Versuch 7b. α -Picolin und o-Kresol.

Einwaage 102,9 g 2,4-Lutidin und 267,1 g o-Kresol, 75 cm wirksame Ringschicht, Barometer 755,5 mm.						Durchschnitt
Nr.	Temperatur $^\circ\text{C}$	g Destillat	cm^3 1 n Säure	g Lutidin	% Lutidin	
1	194,15	23,68	65,1	6,97	29,4	29,8
2	195,10	23,15	58,3	6,24	27,0	
3	195,6	30,73	82,2	8,80	28,6	
4	195,8	24,39	67,2	7,20	29,5	
5	195,8	26,37	73,0	7,81	29,6	
6	196,0	20,94	58,0	6,21	29,7	
7	196,1	23,77	64,6	6,92	29,1	
8	196,2	24,24	67,1	7,19	29,7	
9	196,2	22,13	61,4	6,57	29,7	
10	196,2	25,14	69,7	7,46	29,7	
11	196,2	26,26	71,0	7,60	28,9	
12	196,25	24,08	67,1	7,19	29,9	
13	196,2	31,10	86,8	9,27	29,8	
R	—	—	52,9	5,66	—	

Siedepunkt $196,2^\circ + 1,27^\circ$ Temp. Kor. + $0,21^\circ$ Druck Kor. = Siedepunkt kor. $197,68^\circ$.

Versuch 8. 2,4-Lutidin und o-Kresol.

Einwaage 35 g Lutidin und 315 g o-Kresol, 2 m wirksame Ringschicht, Barometer 770,4 mm.						Durchschnitt
Nr.	Temperatur $^\circ\text{C}$	g Destillat	cm^3 1 n Säure	g Lutidin	% Lutidin	
1	195,3	20,75	111,6	11,95	57,5	37,2
2	196,8	23,44	62,9	6,73	28,6	
3	197,5	27,17	38,1	4,07	15,0	
4	198,7	28,76	28,5	3,05	10,6	
5	200,25	28,11	23,3	2,50	8,9	
6	200,65	20,48	12,9	1,38	6,7	
7	200,9	23,60	11,6	1,24	5,3	
8	201,1	19,81	9,7	1,03	5,3	
9	201,1	24,65	9,1	0,97	3,9	
10	201,0	21,01	7,1	0,76	3,6	
11	201,1	19,43	5,9	0,63	3,3	
R	—	—	13,5	1,45	—	

Versuch 9. 2,6-Lutidin und o-Kresol.

Einwaage 126 g Kollidin und 224 g o-Kresol, 75 cm wirksame Ringschicht, Barometer 749,03.						Durchschnitt
Nr.	Temperatur $^\circ\text{C}$	g Destillat	cm^3 1 n Säure	g Kollidin	% Kollidin	
1	196,7	21,51	54,0	6,54	30,4	37,2
2	197,0	22,18	59,8	7,24	32,6	
3	197,1	19,01	54,0	6,54	34,4	
4	197,1	17,45	52,9	6,41	36,7	
5	197,0	17,09	51,7	6,26	36,6	
6	197,0	17,31	52,5	6,36	36,7	
7	197,1	21,62	66,4	8,04	37,2	
8	197,1	20,56	63,2	7,65	37,2	
9	197,10	20,69	63,6	7,70	37,2	
10	197,15	22,89	70,2	8,50	37,1	
11	197,15	22,36	68,5	8,30	37,1	
12	197,15	21,63	66,5	8,05	37,2	
13	197,20	20,99	64,4	7,80	37,2	
14	197,25	20,26	62,5	7,57	37,4	
15	197,20	22,46	68,4	8,28	36,9	
16	197,20	22,43	69,2	8,38	37,4	
R	—	—	43,5	124,9	—	

Siedepunkt $197,2^\circ + 0,94^\circ$ Temp. Kor. + $0,52^\circ$ Druck Kor. = Siedepunkt kor. $198,66^\circ$.

Versuch 10. Kollidin und o-Kresol.

Einwaage 80 g Pyridin und 320 g m-Kresol, 30 cm Ringschicht.					
Nr.	Temperatur °C	g Destillat	cm ³ 1 n Säure	g Pyridin	% Pyridin
1	159,5	22,90	247,0	19,52	85,2
2	185,5	21,10	158,9	12,55	59,5
3	187,2	29,85	150,0	11,85	39,7
4	192,5	23,10	89,1	7,03	30,5
5	193,5	19,90	76,4	6,03	30,2
6	195,0	22,25	65,4	5,16	23,3
7	195,8	19,20	42,0	3,32	17,3
8	196,5	23,40	41,1	3,25	13,9
9	197,0	19,90	28,3	2,23	11,3
10	197,5	31,75	34,2	2,70	8,5
11	198,0	26,50	20,9	1,65	6,2
12	198,2	22,75	13,9	1,10	4,8
13	198,2	23,35	11,2	0,88	3,8
14	198,5	21,70	7,6	0,60	2,8
15	198,5	24,00	5,1	0,40	1,7
16	198,7	22,65	3,9	0,31	1,4
17	199,0	12,70	1,6	0,12	1,0

Versuch 11. Pyridin und m-Kresol.

Einwaage 14 g α -Picolin und 336 g m-Kresol, 2 m wirksame Ringschicht.					
Nr.	Temperatur °C	g Destillat	cm ³ 1 n Säure	g Picolin	% Picolin
1	200,6	30,34	60,0	5,58	18,4
2	201,3	29,19	31,9	2,97	10,2
3	201,35	25,33	14,3	1,33	5,3
4	201,40	31,92	11,5	1,07	3,4
5	201,40	29,78	7,8	0,73	2,5
6	201,45	26,73	5,6	0,52	1,9
7	201,45	29,43	3,5	0,33	1,1
8	201,40	24,07	2,8	0,26	1,1
9	201,45	25,61	2,6	0,24	0,9
R	—	—	5,3	0,49	—

Versuch 12. α -Picolin und m-Kresol.

Einwaage 80,85 g Lutidin und 269,15 g m-Kresol, 75 cm wirksame Ringschicht, Barometer 763,6 mm.						Durch- schnitt
Nr.	Temperatur °C	g Destillat	cm ³ 1 n Säure	g Lutidin	% Lutidin	
1	192,0	24,50	56,8	6,08	24,8	23,1
2	203,9	24,08	49,3	5,28	21,9	
3	204,65	22,77	47,8	5,12	22,5	
4	205,15	27,00	57,8	6,19	22,9	
5	205,2	27,64	59,6	6,38	23,1	
6	205,4	30,42	65,7	7,04	23,1	
7	205,4	27,24	58,6	6,27	23,1	
8	205,4	28,53	61,3	6,56	23,0	
9	205,4	26,56	57,4	6,15	23,1	
10	205,4	26,96	58,2	6,23	23,1	
11	205,4	25,03	54,1	5,79	23,1	
12	205,4	28,65	62,1	6,65	23,2	
R	—	—	51,5	5,51	—	

Siedepunkt 205,4° + 1,66° Temp. Kor. — 0,16° Druck Kor. = Siedepunkt kor. 206,9°.

Versuch 13. 2,4-Lutidin und m-Kresol.

Einwaage 14 g Lutidin und 336 g m-Kresol, 2 m wirksame Ringschicht, Barometer 749,8 mm.					
Nr.	Temperatur °C	g Destillat	cm ³ 1 n Säure	g Lutidin	% Lutidin
1	198,1	19,86	14,8	1,58	8,0
2	199,7	26,90	18,6	1,99	7,4
3	199,9	26,47	14,8	1,38	5,9
4	199,9	26,73	12,8	1,37	5,1
5	200,3	22,29	9,3	0,99	4,5
6	200,5	18,55	7,2	0,77	4,2
7	200,7	19,65	6,8	0,73	3,7
8	200,3	24,16	7,5	0,80	3,3
9	200,4	26,30	7,4	0,79	3,0
10	200,5	21,50	5,5	0,58	2,6
11	200,5	25,38	6,0	0,64	2,5
12	200,55	7,29	1,7	0,02	0,2
R	—	—	12,0	1,29	—

Versuch 14. 2,6-Lutidin und m-Kresol.

Einwaage 101,5 g Kollidin und 248,5 g m-Kresol, 75 cm wirksame Ringschicht, Barometer 748,6 mm.						Durch- schnitt
Nr.	Temperatur °C	g Destillat	cm ³ 1 n Säure	g Kollidin	% Kollidin	
1	205,2	25,22	63,5	7,68	30,5	28,9
2	205,1	31,34	78,1	9,46	30,2	
3	205,4	26,21	61,8	7,48	28,6	
4	205,4	24,15	58,0	7,02	29,1	
5	205,4	26,99	64,6	7,82	29,0	
6	205,4	25,94	62,0	7,51	28,9	
7	205,4	24,19	57,6	6,98	28,8	
8	205,4	27,74	66,0	7,99	28,8	
9	205,4	25,33	60,2	7,30	28,8	
10	205,4	23,58	56,2	6,80	28,9	
11	205,4	27,55	65,1	7,88	28,6	
12	205,4	28,34	67,2	8,01	28,3	
13	205,4	11,35	28,6	3,46	30,5	
R	—	—	51,0	6,18	—	

Siedepunkt 205,4° + 1,53° Temp. Kor. + 0,54° Druck Kor. = Siedepunkt kor. 207,47°.

Versuch 15. Kollidin und m-Kresol.

Einwaage 10,5 g Pyridin und 339,5 g p-Kresol, 75 cm wirksame Ringschicht, Barometer 770,4 mm.					
Nr.	Temperatur °C	g Destillat	cm ³ 1 n Säure	g Pyridin	% Pyridin
1	199,2	26,38	54,9	4,34	16,5
2	200,35	26,01	23,2	1,84	7,1
3	201,2	27,52	15,4	1,22	4,4
4	201,35	24,12	7,5	0,59	2,4
5	201,5	23,25	4,5	0,36	1,5
6	201,35	24,98	2,5	0,20	0,8
7	201,50	24,43	1,7	0,13	0,5
8	201,5	25,16	1,1	0,09	0,3
9	201,5	21,95	0,7	0,05	0,2
10	201,55	23,65	0,6	0,05	0,2
11	201,55	20,30	0,5	0,04	0,2
12	201,50	28,25	0,5	0,04	0,1
13	201,55	22,03	0,4	0,03	0,1
R	—	—	19,2	1,52	—

Versuch 16. Pyridin und p-Kresol.

Einwaage 14 g α -Picolin und 336 g p-Kresol, 2 m wirksame Ringschicht.					
Nr.	Temperatur °C	g Destillat	cm ³ 1 n Säure	g Picolin	% Picolin
1	193,5	19,64	43,3	4,03	20,5
2	196,5	23,54	28,0	2,81	11,1
3	196,9	23,00	16,3	1,51	6,6
4	197,0	20,11	10,3	0,95	4,7
5	197,0	18,80	8,1	0,75	4,0
6	197,0	31,47	9,5	0,88	2,8
7	197,4	17,07	4,5	0,41	2,4
8	197,5	21,88	3,8	0,35	1,6
9	197,5	19,82	3,1	0,29	1,5
10	197,0	29,20	3,9	0,36	1,2
11	197,0	23,67	2,4	0,22	0,9
12	197,8	12,36	1,1	0,10	0,8

Versuch 17. α -Picolin und p-Kresol.

Einwaage 80,85 g 2,4-Lutidin und 269,15 g p-Kresol, 75 cm wirksame Ringschicht, Barometer 757,7 mm.						Durch- schnitt
Nr.	Temperatur °C	g Destillat	cm ³ 1 n Säure	g Lutidin	% Lutidin	
1	203,0	24,21	57,1	6,11	25,3	23,1
2	204,4	26,50	54,1	5,79	21,9	
3	204,7	25,08	51,5	5,51	22,0	
4	204,7	31,30	66,1	7,08	22,6	
5	204,7	29,41	62,5	6,70	22,8	
6	204,7	21,21	47,6	5,09	24,0	
7	204,7	26,51	57,2	6,12	23,1	
8	204,8	21,26	46,1	4,93	23,2	
9	204,75	25,82	55,4	5,93	23,0	
10	204,80	24,38	52,6	5,63	23,1	
11	204,80	23,67	55,5	5,94	23,2	
12	204,80	26,40	57,0	6,10	23,1	
13	204,80	17,95	38,9	4,17	23,2	
R	—	—	46,0	4,93	—	

Siedepunkt 204,8° + 1,61° Temp. Kor. + 0,11° Druck Kor. = Siedepunkt kor. 205,52°.

Versuch 18. 2,4-Lutidin und p-Kresol.

Einwaage 105 g Kollidin und 245 g p-Kresol, 75 cm wirksame Ringschicht, Barometer 752,4 mm.						Durch- schnitt
Nr.	Temperatur °C	g Destillat	cm ³ 1 n Säure	g Kollidin	% Kollidin	
1	204,5	19,70	52,0	6,30	32,0	29,3
2	205,0	15,57	46,8	5,67	36,4	
3	205,2	19,89	55,6	6,73	33,8	
4	205,2	17,76	46,2	5,60	31,5	
5	205,2	18,22	46,0	5,57	30,6	
6	205,3	17,67	43,6	5,28	29,9	
7	205,3	18,28	44,7	5,4	29,6	
8	205,6	16,26	39,6	4,79	29,5	
9	205,65	17,65	42,9	5,19	29,4	
10	205,6	17,75	43,2	5,23	29,5	
11	205,55	16,25	39,1	4,74	29,1	
12	205,6	16,79	40,6	4,91	29,3	
13	205,6	13,56	32,3	3,91	29,3	
14	205,6	28,31	68,2	8,26	29,2	
15	205,6	18,13	43,9	5,32	29,3	
16	205,6	18,62	45,2	5,47	29,4	
17	205,6	21,59	52,2	6,32	29,3	
18	205,8	21,21	51,4	6,22	29,3	
19	205,9	3,78	9,3	1,13	29,8	
R	—	—	25,0	—	—	

Siedepunkt 205,6° + 1,22° Temp. Kor. + 0,36° Druck Kor. = Siedepunkt kor. 207,18°.

Versuch 20. Kollidin und p-Kresol.

Einwaage 325,5 g Lutidin und 24,5 g p-Kresol, 2 m wirksame Ringschicht.					
Nr.	Temperatur °C	g Destillat	cm ³ 1 n Säure	g Lutidin	% Lutidin
1	197,2	24,01	72,7	7,78	32,4
2	199,4	27,15	35,0	3,75	13,8
3	199,8	27,68	23,9	2,56	9,2
4	200,0	24,03	16,4	1,76	7,3
5	200,0	22,08	10,4	1,11	5,1
6	200,1	22,05	10,7	1,15	5,2
7	200,2	26,03	6,4	0,69	2,6
8	200,2	27,83	9,5	1,02	3,7
9	200,3	30,20	10,0	1,07	3,5
10	200,3	22,80	10,7	1,15	5,0
R	—	—	18,0	1,93	—

Versuch 19a. 2,6-Lutidin und p-Kresol.

Einwaage 10,5 g Lutidin und 339,5 g p-Kresol, 2 m wirksame Ringschicht.					
Nr.	Temperatur °C	g Destillat	cm ³ 1 n Säure	g Lutidin	% Lutidin
1	198,8	26,88	12,6	1,35	5,0
2	200,5	27,76	11,4	1,22	4,4
3	200,5	20,01	7,5	0,80	4,0
4	200,7	18,69	5,6	0,59	3,2
5	200,7	25,04	8,1	0,87	3,5
6	200,4	21,19	6,4	0,69	3,2
7	200,4	23,43	6,7	0,72	3,1
8	200,9	17,97	4,8	0,51	2,9
9	200,9	19,39	4,9	0,52	2,7
10	201,0	20,28	4,9	0,52	2,6
11	201,5	25,63	5,6	0,60	2,3
12	201,6	13,66	2,9	0,31	2,3

Versuch 19b. 2,6-Lutidin und p-Kresol.

Eingeg. 26. April 1944 [A. 32].

Chemisch-technische Probleme zur Gerbstoffversorgung der deutschen Lederwirtschaft (Auszug)*)

Von Prof. Dr. F. STATHER und Dr. H. HERFELD

Aus der Deutschen Versuchsanstalt und Fachschule für Lederindustrie, Freiberg i. Sa.

Die deutsche Lederwirtschaft ist vor dem Kriege erheblich auslandsabhängig gewesen. Rund die Hälfte der Häute und Felle, 83—84% der pflanzlichen Gerbstoffe, die gesamten Chrom-Gerbstoffe und ein erheblicher Teil der sonstigen Hilfsstoffe mußten eingeführt werden.

Jahrzehntelange Forschungen konnten das Wesen der eigentlichen Gerbung noch nicht endgültig aufklären, sie haben aber die einzelnen für die Gerbung wichtigen Teilprozesse in Wirkung und Beeinflussbarkeit weitgehend erkennen lassen und damit auch für die Entwicklung neuer Gerbprodukte Gesichtspunkte zutage gefördert, die bei der Bewertung solcher Produkte weitgehend berücksichtigt werden müssen. Es genügt heute nicht, lediglich auf Gelatine-Fällbarkeit und den analytisch ermittelten Gehalt von gerbenden Stoffen zu prüfen; für die tatsächliche Einsatzfähigkeit spielen vielmehr komplizierte, namentlich kolloidchemische Vorgänge eine Rolle, die durch Teilchengröße, Teilchenart, elektrische Ladung der Teilchen, Ausflockbarkeit usw., ebenso wie die Wechselwirkungen zwischen Gerbstoff und Haut durch Diffusion, selektive Adsorption, Bindungsvermögen usw. beeinflusst werden können. Wichtig für den Ablauf dieser Vorgänge sind nicht nur die eigentlich gerbenden Stoffe, sondern auch die daneben vorhandenen sog. Nichtgerbstoffe, deren Vergärbarkeit zu Säuren und der Einfluß dieser Stoffe auf Diffusion, Bindung und Löslichkeit usw. Diese Erkenntnisse sind in dem Beiheft*) ausführlich dargestellt.

Gleichzeitig hat man sich bemüht, die einheimische, pflanzliche Gerbstoffversorgung zu steigern; indessen hat unter der Vielzahl untersuchter Produkte lediglich die Fichtenrinde stärkere Bedeutung erlangen können. Allerdings konnte der Fichtenrindengerbstoff so, wie er vor dem Kriege normalerweise eingesetzt wurde, unter den besonderen Verhältnissen der Kriegsgerbung keineswegs in verstärktem Maße die bisher verwendeten ausländischen Gerbstoffe ersetzen. Hierzu mußten die Gewinnung an Fichtenrinde wesentlich gesteigert, die Herstellungsverfahren der Fichtenrindenauszüge erheblich verbessert, die Ausbeute an Gerbstoff namentlich durch Einführung der sulfitierenden Extraktion erhöht und die Qualität der Auszüge verbessert werden.

Synthetische Gerbstoffe sind schon länger bekannt, vor über drei Jahrzehnten sind sie bereits in technischem Umfang für die Ledererzeugung geliefert worden. Während die ursprünglichen Produkte aber nur, als Hilfsgerbstoffe zu bezeichnen waren, sind in Qualität und Einsatzfähigkeit in der Zwischenzeit derartige Fortschritte erzielt worden, daß man jetzt von ausgesprochenen Austauschgerbstoffen sprechen kann, die in jedem Umfang an Stelle

von pflanzlichen Gerbstoffen einsatzfähig sind. Maßgebend hierfür sind die Eigenschaften der verschiedenen Typen, die nach ihrem kolloidchemischen Aufbau und gerbereitechnologischen Verhalten klare Grenzen für die Einsetzbarkeit der einzelnen Gruppen erkennen lassen. Ferner lassen sich danach Güterichtlinien für die als Austauschgerbstoffe anzuerkennenden Produkte aufstellen, und schließlich liefern sie der chemischen Industrie als Lieferanten solcher Produkte Anregungen über die Richtungen, in denen die Weiterentwicklung, vom Gesichtspunkt der Eigenschaften des Fertigproduktes aus gesehen, erfolgen muß. Hierüber enthält die ausführliche Arbeit umfangreiche tabellarische Aufstellungen. Sie befaßt sich gleichzeitig mit der bis heute noch keineswegs befriedigend geklärten Einsatzmöglichkeit von Sulficellulose-Extrakten für Gerbzwecke und zeigt, daß die bisher beschrittenen Wege, diese Produkte ohne tiefgreifende chemische Veränderung der Lederindustrie zugänglich zu machen, auf Grund der Eigenschaften dieser Produkte zu keinem günstigen Ergebnis kommen konnten und auch in Zukunft nicht kommen können, wenn nicht grundsätzlich andersartige Methoden angewendet werden.

Um die der Kriegslederwirtschaft gestellten Aufgaben zu bewältigen, dienen weiterhin zahlreiche Maßnahmen, die im Sinne eines verminderten Gerbstoffverbrauchs und einer verkürzten Gerbdauer im Gange der Ledererzeugung selbst durchgeführt werden mußten. Damit ergeben sich zwangsläufig weitere Probleme im Hinblick auf die Einsparung von Gerbstoffen, auf die Erkennung und Vermeidung aller Fehlermöglichkeiten im Betrieb und auf die Erfassung aller Faktoren, die zur Beschleunigung des Gerbprozesses führen können.

Neben der Gerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen und ihren Austauschprodukten spielt die Chrom-Gerbung mengenmäßig eine wesentlich geringere Rolle, zumal der Chrom-Bedarf der deutschen Lederwirtschaft im Vergleich mit den in der deutschen Gesamtwirtschaft benötigten Chrom-Mengen nur sehr gering ist. Immerhin sind auch hier eingehende Versuche durchgeführt worden, Chrom-Gerbstoffe der verschiedensten Art einzusparen, und auch diese Versuche haben, wie das Beiheft darlegt, zu weitgehenden Einsparungsmaßnahmen geführt.

Insgesamt läßt demgemäß das Beiheft über die chemisch-technischen Probleme zur Gerbstoffversorgung der deutschen Lederwirtschaft erkennen, wie außerordentlich mannigfaltig die Aufgaben sind, die die deutsche Ledererzeugung kriegsmäßig allen daran interessierten Industriezweigen gestellt hat. Sie zeigt aber weiter, wie weitgehend diese Probleme durch eine sachgemäße Ausnutzung wissenschaftlicher Erkenntnisse und praktischer Erfahrungen für die Entwicklung neuartiger Stoffe und Methoden geklärt werden konnten und wie man sich damit dem angestrebten Ziel hat nähern können.

Eingeg. 20. Oktober 1944. [A. 61.]

*) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zur Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 53“ zusammen mit der Abhandlung Herfeld, „Über Lederpflegemittel“ (s. S. 69). Das Beiheft hat einen Umfang von rd. 56 Seiten. Bei Vorausbestellung bis zum 10. 4. 1945 Sonderpreis von 6,30 RM statt 8,40 RM. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, (15) Eislefeld in Thür.