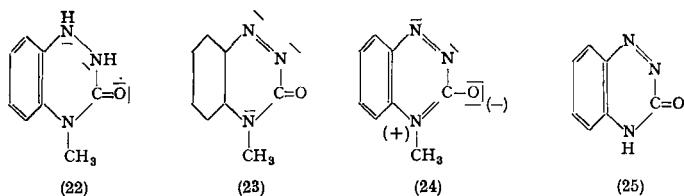


Elektronen, zusammen mit den beiden Protonen, loszuwerden, denn dann ist der Ring aromatisch: Man kann dieselben Grenzformeln schreiben wie beim Naphthalin.

Man kann also wie folgt argumentieren: Wenn eine cyclische Hydrazo-Verbindung sich spontan zur Azo-Verbindung oxydiert, so ist diese Azo-Verbindung aromatisch; wenn eine cyclische Azo-Verbindung sich zur Hydrazo-Verbindung zu reduzieren sucht, so ist diese Hydrazo-Verbindung aromatisch.



Wir haben nun die Dihydro-Verbindung (22) als farbloses Salz dargestellt. Sie oxydiert sich im freien Zustand sofort zur gelben Azo-Verbindung (23); letztere ist also aromatisch. Aber da das N der Carbonamid-Gruppe ein Methyl trägt, so ist eine Lactimform ausgeschlossen; und dies ist, wie wir sehen, durchaus kein Hindernis für den aromatischen Zustand; die *Kekulé*-Grenzformeln kommen unter Mitwirkung der zwitterionischen Grenzformeln (24) zustande.

Dies sind nur wenige von den vielen Beispielen, welche die elektronische Theorie des aromatischen Zustandes cyclischer Car-

bonamide stützen. Unsere Erfahrungen über Lactam-Lactim-Tautomerie lassen sich zusammenfassen:

Eine einfache Amid-Gruppe $-\text{CO}-\text{NH}_2$ lactimisiert niemals. Eine Gruppe $\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}$ lactimiert nie, selbst dann nicht, wenn sie Mitglied eines einwandfrei aromatischen Ringes ist, wie in Harnsäure, Barbitursäure, Cyanursäure usw., aber ihr NH ist sauer. Eine Gruppe $\text{C}-\text{NH}-\text{CO}$, bei der das linke C nicht Carbonyl ist, liegt im Krystall ebenfalls in der Lactamform vor, aber in aromatischen Ringen ist ihr Elektronensystem mehr oder weniger nach der zwitterionischen Formel verschoben und außerdem bestehen zwischenmolekulare H-Brücken zwischen den Polen. Beim Lösen geht solche Gruppe in manchen Fällen in die Lactimform über, aber auch dies ist mehr Ausnahme als Regel. Fälle, wo es eintritt, sind z. B. die α -Pyridone, wie seit langem bekannt, ferner Oxo-benzotriazin (25). Bei diesem haben wir die eingangs erwähnte reaktionskinetische Abhängigkeit besonders schlagend feststellen können: läßt man zu ihrer ätherischen Suspension langsam Diazomethan zutreten, so entsteht ausschließlich O-Methyl-Derivat; trägt man dagegen die feste Substanz in die Diazomethan-Lösung ein, so erhält man zu 50–60% N-Methyl-Derivate. Die feste Substanz ist also die NH-Form, geht aber beim Lösen teilweise in OH-Form über. Aber alle diese Verbindungen, OH- wie NH-Form, O-Methyl- wie N-Methyl-derivat, sind aromatisch.

Die Dicarbonhydrazid-Gruppe hat eine erheblich größere Tendenz zur Lactimisierung, es lactimiert aber immer nur eine Hälfte.

Eingeg. am 13. Dezember 1948. [A 193]

Über die Druckhydrierung von Sulfitablaage

Von Dr. WALTER STUMPF

Aus dem Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Chemisches Institut der Universität Heidelberg*)

Die Druckhydrierung wäßrig-alkalischer Sulfitablaugen bei 350° und hohem Wasserstoffdruck wird durch die Autoklavenwand katalysiert (Nickel, Chrom und entspr. Stähle). Bei einem NaOH -Lignin-Verhältnis von etwa 4 : 5 aufwärts entstehen Neutralstoffe, Phenole und Säuren nebeneinander. Weniger als 10 % NaOH gibt besonders Neutralstoffe, über 10 % NaOH in niedrig legierten Autoklaven als Hauptprodukt Säuren. Etwa $\frac{2}{3}$ des Lignins werden in destillierbare, flüssige Produkte verwandelt.

1. Einleitung

Man hat wiederholt versucht, Sulfitablaage und Ablauge aus dem Sulfatverfahren der Zellstofffabrikation dadurch für eine technische Verwendung nutzbar zu machen, daß man die Ligninsulfosäure durch Abspaltung der Sulfo-Gruppen und tiefgreifenden Abbau in möglichst schwefel-freie niedermolekulare Produkte überführt. Die wichtigsten Verfahren arbeiten in wäßrig-alkalischerem Medium bei hohen Temperaturen und Drucken. Dabei wird in Abwesenheit oder Gegenwart von Wasserstoff gearbeitet. So zersetzt Hägglund¹⁾ Schwarzlaage aus dem Sulfatverfahren bei 350° und 150–200 at nach Zusatz von NaOH ohne Wasserstoff. Durch diese Druck-Hitze-Behandlung scheidet sich etwa 70% der Lignin-Substanz als pechartige, kohlenstoffhaltige Substanz ab. Aus der verbleibenden Laage gewinnt man Methanol und Natriumacetat. Dieses Verfahren arbeitet in einem Konzentrationsbereich, der in dem Lignin-Lauge-Konzentrations-Diagramm (Bild 1) mit H bezeichnet ist. Plauson²⁾ hydriert Lignin u. ä. in wäßrigem oder wäßrig-alkalischerem Medium unter hohen Drucken und bei hohen Temperaturen in einem Ofen aus Nickel oder Nickelstahl. Ob dabei das Nickel bzw. der Nickelstahl bewußt als Katalysator angewandt wird, geht aus der Beschreibung des Verfahrens nicht hervor. Als Reaktionsprodukte entstehen sauerstoff-freie, benzinähnliche Verbindungen. Einen Schritt weiter gingen Freudenberg und Lautsch^{3, 4)}, indem sie isoliertes Lignin, Sulfitablaage und Schwarzlaage in wäßrigem Alkali unter Wasserstoff-Drucken von 80–150 at bei hohen Temperaturen hydrierten und zwar in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren. Der Konzentrationsbereich, in dem dieses

Verfahren vorzugsweise arbeitet, ist in Bild 1 mit F bezeichnet. Dabei sind zwei Verfahren zu unterscheiden: 1. bei 260° mit Katalysatoren, wobei Phenole oder Cyclohexanole erhalten werden, 2. bei 350° ohne Zusatz von Katalysatoren, wobei Gemische von cyclischen Alkoholen aus der Reihe des Cyclopentans und Cyclohexans entstehen. Die Ausbeute an diesen neutralen Ölen beträgt bei Sulfitablaage bis zu 44,6%, bei Schwarzlaage 57,3%, wovon 21,4 bzw. 36,7% im Vakuum und Hochvakuum destillierbar sind.

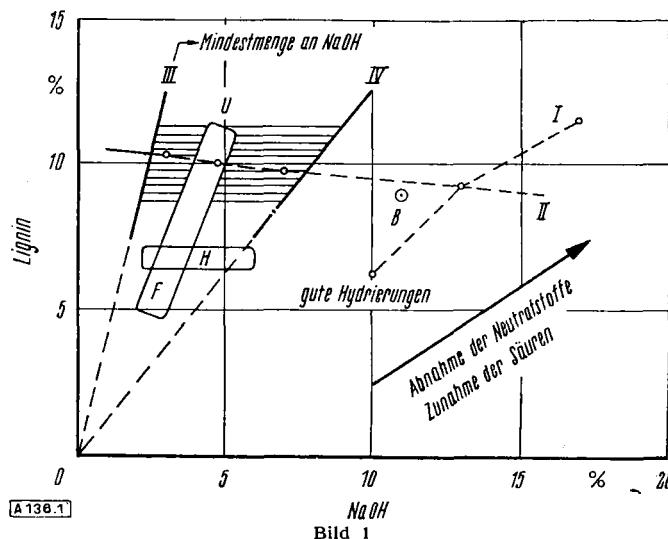


Bild 1
Lignin-Lauge-Konzentrations-Diagramm

2. Katalysatoren

Es wurde nun gefunden, daß auch das zuletzt genannte Verfahren – ohne zugesetzten Katalysator bei 350° – ein katalytischer Prozeß ist. Von Freudenberg und Lautsch wurde seinerzeit

*) Herr Professor K. Freudenberg danke ich für sein Interesse an der Arbeit, inzwischen ausführlich veröffentlicht als FIAT Report No. 1136, 28. 2. 1947.

¹⁾ Am. P. 1 795 557 [1925]; 1 772 216 [1925]; 1 680 540 [1927].

²⁾ Schwed. P. 54539 [1921].

³⁾ W. Lautsch, Habilitationsschrift, Cellulosechemie 19, 69–87 [1941]; W. Lautsch, Brennstoff-Chemie 1941, Nr. 23.

⁴⁾ K. Freudenberg, W. Lautsch, G. Piazolo und A. Scheffer, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 171 [1941].

ein Autoklav aus V2A-Stahl benutzt. Zugesetzte Katalysatoren zeigten keine neuen Wirkungen. Als Katalysator wirkt nämlich dabei die Autoklavenwand aus Edelstahl. Arbeitet man in einem Autoklaven aus einem Stahl, der nur wenig oder kein Chrom, Nickel usw. enthält, so wird die Hydrierung weitgehend unterdrückt. Es wird in einem solchen Autoklaven nur wenig Wasserstoff aufgenommen. Die Wasserstoff-Aufnahme wird noch stärker herabgesetzt, wenn man in einem Silberautoklaven arbeitet. Die Prüfung von Substanzen auf ihre katalytische Wirkung gegenüber der Ligninsulfosäure wurde daher in einem innen versilberten Autoklaven vorgenommen. Dabei ergab sich, daß Nickel, Chrom, Ferrochrom und Edelstähle mit hohem Nickel- und Chrom-Gehalt in der in der Technik anfallenden Form als Katalysatoren wirken.

3. Versuchsmethodik

Die Versuche wurden mit einem Konzentrat aus vergorener entkalkter Fichtensulfatblauge durchgeführt. Das Konzentrat enthielt im wesentlichen das Natriumsalz der Ligninsulfosäure und unvergärbare Zucker. Das 48proz. Konzentrat wurde mit Wasser verdünnt und eine wäßrige Lösung von Natriumhydroxyd und dem Katalysator hinzugegeben. Nach Aufpressen von Wasserstoff wurde in $1\frac{1}{2}$ bis 2 h auf 350° erhitzt und bis zur Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten und Ablassen des Gases wurde die Mischung ausgebaut und durch Zentrifugieren von einem in Alkali unlöslichen Anteil U abgetrennt. Sodann wurde die Mischung ausgeäthert und der Äther zur Entfernung von Phenolen mit starker Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Trocknen des Äthers mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers, zum Schluß bei 120° , wurden die Neutralstoffe N erhalten. Es handelt sich dabei um ein- und mehrkernige Verbindungen der Cyclohexanol- und -pentanol-Reihe. Durch Sättigen der ausgeätherten, alkalischen Lösung zunächst mit festem CO_2 , dann mit gasförmigem CO_2 auf der Schüttelmaschine, wurde ein phenol-artiger, hochmolekularer Körper als Salz ausgeschieden, der nach Auflösen in Wasser und Fällen in $\text{n-H}_2\text{SO}_4$ in freier Form erhalten wurde. Diese Phenole P sind in der Salzform äther-unlöslich, in freiem Zustand größtenteils oder ganz ätherlöslich. Das bicarbonat-alkalische Filtrat von P wurde in überschüssige $2\text{n-H}_2\text{SO}_4$ eingerührt, wobei Säuren S abgeschieden und durch Aufnehmen in Äther isoliert wurden. Die wäßrig-saure Lösung wurde anschließend noch im Apparat ausgeäthert, wodurch eine weitere Menge Säure, im wesentlichen Essigsäure, gewonnen wurde.

Bei der Reaktion wird durch die Säure- und Phenol-Bildung Alkali gebunden. Der Alkaligehalt wurde vor und nach der Hydrierung durch potentiometrische Titration mit einer hochohmigen Glaselektrode gemessen und daraus der Alkaliverbrauch je Lignin-Einheit bestimmt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die anderen organischen Substanzen, wie z. B. Zucker, die noch in der Mischung enthalten sind, ebenfalls Alkali verbrauchen, so daß diese Werte etwas zu hoch ausfallen.

4. Reaktionsverlauf

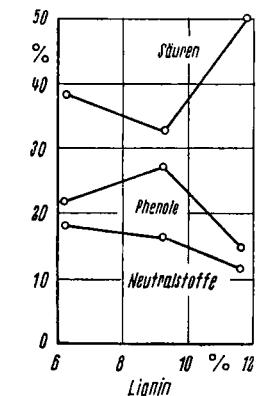
Der Reaktionsverlauf bei der Druckhydrierung der Ligninsulfosäure ist sehr kompliziert. Durch die Einwirkung des Alkalis werden die Sulfo-Gruppen abgespalten und die Äther-Bindungen teilweise gelöst. Bei etwa 250° setzt die Zerschlagung der Ligninmolekel und die Krackung der Seitenketten in den Phenylpropan-Einheiten ein. Bei 320° beginnt die Hydrierung ohne Zusatz von Katalysatoren bereits mit merklicher Geschwindigkeit zu verlaufen. Am geeignetesten ist das Temperaturgebiet um 350° .

Diesen durch das wäßrige Alkali und den Wasserstoff bedingten Reaktionen überlagert sich eine sehr wichtige andere Reaktion: Durch das wäßrige Alkali wird unter Aufnahme von Wasser oder Alkali ein Teil der Lignin-Bruchstücke zu Säuren oxydiert. Dabei wird Wasserstoff entbunden. Dieser wird als elementarer gasförmiger Wasserstoff an die Gasphase abgegeben oder wirkt unmittelbar hydrierend. Für diese Reaktion kommt vor allem der Methylalkohol in Frage, der durch die hydrolytische Abspaltung der Methoxyl-Gruppen entsteht. Außerdem können Methanol, Äthanol und Propanol durch Abspaltung der Seitenketten der Phenylpropan-Derivate entstehen und durch diese wasserstoff-liefernde Reaktion in Kohlendioxyd, Essigsäure und Propionsäure übergehen, die unter den Reaktionsprodukten gefunden werden. E. E. Reid und Mitarbeiter⁵⁾ haben gefunden, daß primäre Alkohole dieser Reaktion bei 330 bis 360° unterliegen nach der Beziehung: $\text{R} \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{R} \cdot \text{COONa} + 4\text{H}$. Diese Reaktion benutzten W. Lautsch und G. Piazzolo⁶⁾ zur Hydrierung von Lignin, das auf diesem Wege zu 77% in Neutralstoffe überführt werden kann. Nach Plauson⁷⁾ wirkt aber auch Wasser allein schon hydrierend. Außer diesen Reaktionen ist mit Wasserabspaltungen im einzelnen Bruchstück und zwischen ver-

schiedenen Bruchstücken des Lignins zu rechnen. Die letzte Reaktion kann neue Äther- und neue C-C-Bindungen erzeugen. Außer den beschriebenen findet sicher noch eine ganze Anzahl weiterer Reaktionen von untergeordneter Bedeutung statt. Diese so verschiedenenartigen Reaktionen überlagern sich. Daher findet man unter den Reaktionsprodukten Neutralstoffe, Phenole und Carbonsäuren stets gleichzeitig nebeneinander. Da an der Reaktion die Ligninsulfosäure, das Alkali, das Wasser und der Wasserstoff beteiligt sind, ist die Reaktion stark konzentrationsabhängig. Außerdem ist sie von der Autoklavenwand bzw. dem zugesetzten Katalysator abhängig. Diese Verhältnisse sollen im folgenden näher beleuchtet werden.

5. Druckhydrierungen im Autoklaven aus niedrig legiertem Stahl

Führt man die Druckhydrierung in einem Autoklaven aus einem Stahl durch, der nur 3,2% Chrom enthält, so entstehen in der Hauptsache Säuren. Die Wasserstoff-Aufnahme ist nach $1-1\frac{1}{2}$ h beendet. Bei einer Versuchsreihe mit konstantem Lignin-NaOH-Verhältnis, die in Bild 1 als Linie I eingezeichnet ist, wurden an Säuren, Phenolen und Neutralteilen die Ausbeuten erhalten, die in Bild 2a dargestellt sind. In Bild 2b sind die Wasserstoff-Aufnahme und der Alkaliverbrauch, bezogen auf die Menge Ablaugenkonzentrat, die eine Einheit = 180 g Lignin enthält, dargestellt. Die Versuche wurden bei 350° durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug $1\frac{1}{2}$ h. Die Neutralstoffe nehmen mit zunehmender Lignin- und Alkali-Konzentration ab. Die Wasserstoff-Aufnahme sinkt beim Ansteigen der Konzentration ebenfalls und zwar ziemlich genau umgekehrt proportional der Konzentration. Die Ausbeute an Neutralstoffen wird also im wesentlichen von der Wasserstoff-Aufnahme beeinflußt. Aus Bild 2a und b ist zu ersehen, daß die Ausbeute an Neutralstoffen und der Wasserstoff-Aufnahme sehr ähnlich verlaufen. Die Neutralstoffe stimmten nach Siedepunkt, Geruch und Analyse mit den von W. Lautsch⁸⁾ erhaltenen Körpern überein und wurden daher nicht näher untersucht.



A 136.2

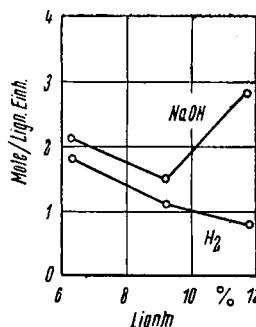


Bild 2

Hydrierung im niedriglegierten Stahlautoklav
a) ätherlösliche Produkte; b) Alkaliverbrauch und Wasserstoff-Aufnahme

Die Phenole zeigen ein Maximum bei etwa 9% Lignin-Gehalt. Sie sind größtenteils hochmolekular. Nur ein kleiner Teil, etwa 5%, ist destillierbar. In der Kälte sind sie löslich in verdünnter, wäßriger Natronlauge, Äther und Pyridin. Die Analyse ergibt folgende Zusammensetzung:

77,3% C, 7,73% H, 0,45% OCH_3 , 2,56% Asche, 4,36% H_2O .

Die Methoxyl-Gruppen sind also fast sämtlich herausgespalten. Geht man von einer Lignin-Einheit $\text{C}_{10}\text{H}_{10-12}\text{O}_8$ aus, so bleibt nach hydrolytischer Abspaltung der Methoxyl-Gruppe ein Rest $\text{C}_9\text{H}_{8-10}\text{O}_3$ übrig. Aus den Analysendaten errechnet sich unter Zugrundelegung von 9 Kohlenstoffatomen für jeden Baustein des Phenols eine Einheit $\text{C}_9\text{H}_{10,7}\text{O}_{1,09}$. Für die Herausspaltung von 1,91 Sauerstoffatomen als Wasser werden 3,82 H-Atome benötigt, für den höheren H-Gehalt weitere 0,7–2,7 H-Atome. Im ganzen sind für die Bildung des Phenols also 4,5–6,5, im Mittel 5,5 H-Atome aufgenommen worden.

Die Hydroxylgruppen-Bestimmung nach Verley-Bölsing liefert 3,57% Hydroxyl-Gruppen. Das entspricht 1 Hydroxyl-Gruppe auf 1 Einheit vom Molekulargewicht 476 oder 1 Hydroxyl-

⁵⁾ E. E. Reid u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 61, 99 [1939].

⁶⁾ W. Lautsch u. G. Piazzolo, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 486 [1943].

Gruppe auf 3,5 Einheiten $C_9H_{10,7}O_{1,00}$. Unter Zugrundelegung von Phenylpropan-Einheiten aus dem Lignin bedeuten diese Analysenzahlen, daß etwa die Hälfte der Benzolkerne hydriert worden ist. Von vier Sauerstoffatomen ist eines Hydroxylsauerstoff, die drei anderen müssen Äthersauerstoff sein. Die Lösungen der Phenolate schäumen im Bereich von pH 9–6 sehr stark. Das Maximum des Schäumens liegt bei pH 7. Die Schäume sind tagelang beständig und sehr dicht. Die Phenolate dürften sich daher für die Erzflotation besonders gut eignen⁷⁾.

Die Säuren nehmen mit zunehmender Lignin- und Alkali-konzentration zu. Bei etwa 12% Lignin-Gehalt und 17% Natrium-hydroxyd-Anfangskonzentration liegen bereits über 54% des Lignins als Säuren vor, 50%, bezogen auf das Lignin, sind ätherlöslich.

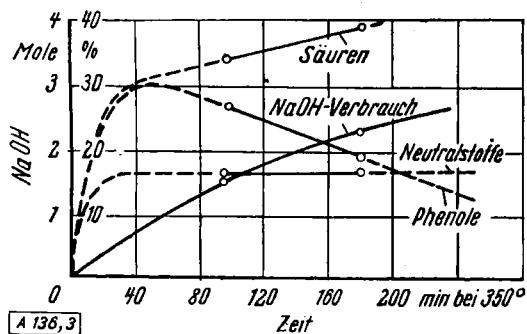


Bild 3

Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Zeit

Durch fraktionierte Destillation der Säuren geht bei gewöhnlichem Druck zunächst Essigsäure über, im Vakuum der Wasserstrahlpumpe erhält man anschließend Propionsäure mit dem $Kp_{12\text{ mm}} 38^\circ$. Buttersäure und Säuren mit fünf Kohlenstoffatomen wurden nicht gefunden. Die nächste Fraktion geht bei 12 mm zwischen 100° bis 140° über. Im Vakuum bei 0,5 mm läßt sich eine weitere Fraktion der gleichen Säuren abdestillieren. Es handelt sich bei diesen Säuren um ein Gemisch von Säuren mit mindestens 6, höchstens 9 Kohlenstoffatomen. Die meisten Fraktionen enthalten auf eine Carboxyl-Gruppe ein weiteres Sauerstoffatom, wahrscheinlich in einer Hydroxyl-Gruppe, da die Erhaltung von Carbonyl-Gruppen bei den Reaktionsbedingungen unwahrscheinlich ist. Eine Fraktionierung der Säuren ergab folgendes Bild:

Fraktion	$Kp^\circ C$ 12 mm	Äquivalent- gewicht M	Brechungs- index n_{D}^{20}	Wichte $\rho_{20} \text{ g cm}^{-3}$	Molrefraktion $R = \frac{M n^{2-1}}{n^{2+2} \text{ cm}^3}$
1	100–115	136,4	1,4371	1,026	34,84
2	115–118	143,3	1,4466	1,035	36,97
3	118–119	153,6	1,4609	1,054	39,98
4	119–120	152,1	1,4691	1,082	39,16
5	120–130	153,0	1,4734	1,112	38,63
6	130–140	142,1	1,4735	1,136	35,13

Tabelle 1

Die Säuren⁸⁾ sind aus dem Lignin entstanden. Die Bildung geringer Säuremengen mit z. B. 6 Kohlenstoffatomen aus Zuckern ist anzunehmen. Spaltstücke des Lignins werden durch Wasser und Alkali, wohl auch durch Disproportionierung in Alkohole und in Säuren übergeführt. Nach der Molrefraktion reihen sie sich in die Säuren der Cyclopentanol- und Cyclohexanolreihe ein. Auch aliphatische Säuren sind möglich. Sie sind farblose Öle, die allmählich an der Luft gelb und hellbraun werden. Durch die Destillation der Oxysäuren ist bekanntlich keine völlige Trennung zu erzielen. Außerdem spaltet dabei ein Teil immer Wasser ab und geht in ungesättigte Säuren über. Durch Tetranitromethan entsteht eine orange bis blutrote Färbung, was vorhandene Doppelbindungen in den Gemischen beweist. Die Analysenzahlen liegen nahe bei den Zahlen, die sich für die Ver-

⁷⁾ DRP angemeldet u. Nr. F 95 715 IV c/12 o. v. 16. 9. 1944.

⁸⁾ DRP angemeldet u. Nr. F 95 758 IV d/12 o. v. 23. 9. 1944.

bindungen $C_6H_{10}O_3$, $C_7H_{12}O_3$, $C_8H_{14}O_3$ und $C_9H_{16}O_3$ errechnen:

gef. C 58,7–62,8; H 8,26–9,12; OCH_3 1,89–2,61;

Chromsäureacetyl aus $C-CH_3$ 24,6–29,4;

Mol. Gew. 137–167.

ber. $C_7H_{12}O_3$:

C 58,3 H 8,38 CH_3CO (aus $C-CH_3$) 29,9

Mol. Gew. 144,16.

$C_8H_{16}O_3$:

C 62,77 H 9,37 CH_3CO (aus $C-CH_3$) 25,0

Mol. Gew. 172,22.

Einige Fraktionen wurden kristallisiert erhalten. Eine davon hatte die Zusammensetzung $C_8H_{14}O_4$ mit Fp 87,5°, Titrationsäquivalent 164, Mol.-Gew. 177 nach Rast (ber. 174) und 2 aktiven H-Atomen.

Bei einem Versuch mit 10% NaOH und 6,3% Lignin-Konzentration wurden 37,6% des Lignins an ätherlöslichen Säuren erhalten. Hier von waren 54,5% oder 20,5% des Lignins destillierbar. Es wurden folgende Säuren gefunden:

Essigsäure 4,1% des Lignins

Propionsäure 3,1% des Lignins

Säuren C_{6-9} 10,2% des Lignins

Kp bis 185° , 0,5 mm

Destillationsrückstand 17,1% des Lignins.

Der Destillationsrückstand hatte auf 18 Kohlenstoffatome berechnet die Zusammensetzung $C_{18}H_{21,5}O_{2,95}$. Er hatte durchschnittlich 5,5 H-Atome je Lignin-Einheit aufgenommen. Es wurden bei diesem Versuch folgende Ausbeuten erhalten.:

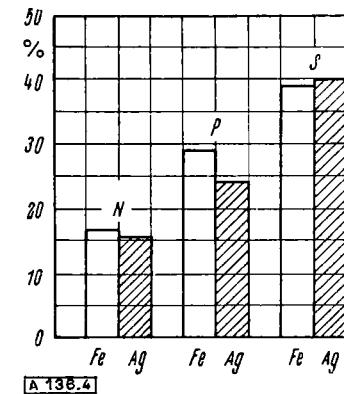
Produkt	% d. Lignins	davon destillierbar % d. Lignins
Ätherlösliche Neutralstoffe	18,2	14,1
Ätherlösliche Phenole	22,1	1,3
Ätherlösliche Säuren	37,6	20,5
Ätherlösliche Produkte	77,9	35,9
Ätherunlösliche Phenole	3,3	
Ätherunlösliche Säuren	3,3	
Erhaltene Produkte	84,5	

Tabelle 2

Da die Produkte fast methoxyl-frei sind und auch ein großer Teil des Sauerstoffes herausgespalten ist, folgt aus dieser Bilanz, daß die Spaltstücke des Lignins quantitativ erfaßt sind. Wahrscheinlich stammt ein Teil der Essigsäure aus unvergorenen Zuckern.

6. Druckhydrierungen im versilberten Autoklaven

Führt man die Druckhydrierung statt im Stahlautoklaven in einem innen versilberten Autoklaven durch, so tritt eine starke Hemmung der Hydrierung ein, die sich vor allem an dem phenolischen Anteil der Produkte auswirkt. Beim Sättigen der alkalischen Lösung mit Kohlendioxyd fallen die Phenole nicht als teerige Masse, sondern als feste, flockige, braune Substanz aus, die sich gut absaugen läßt. Durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen durch Säure werden die Phenole fast aschefrei als braunes Pulver erhalten.



A 136.4

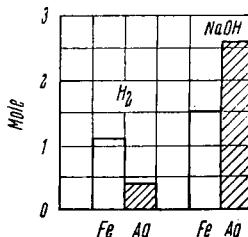


Bild 4

Vergleich von Stahl- und Silberautoklav bei 9,2% Lignin, 13% NaOH a) Ausbeuten an Neutral., Phenolen und Säuren; b) Wasserstoff-Aufnahme und Alkaliverbrauch

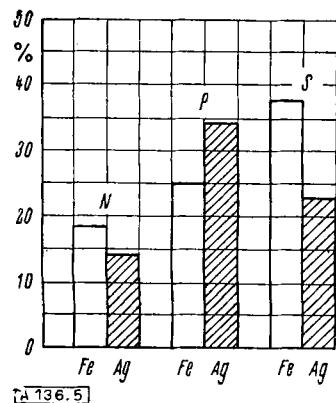


Bild 5

Vergleich von Stahl und Silberautoklav bei 6,3% Lignin und 9,1% NaOH
a) Ausbeuten an Neutralstoffen, Phenolen und Säuren; b) Wasserstoff-Aufnahme und Alkaliverbrauch

Aufnahme und Alkaliverbrauch

Es wurde versucht, die schlechte Ausbeute an Neutralstoffen durch Erhöhung des Wasserstoff-Anfangsdruckes zu steigern. Dabei stieg die Wasserstoff-Aufnahme beträchtlich, der Alkaliverbrauch nahm stark ab, aber die Ausbeute an Neutralstoffen stieg nur unwesentlich, wie die folgende Tabelle zeigt:

Wasserstoff-Anfangsdruck	132	310	at bei 20° aufgepr.
Wasserstoff-Aufnahme ...	1,2	3,3	Mol/Lignineinheit
Alkaliverbrauch	2,53	1,27	Mol/Lignineinheit
Neutralstoffe	12,3	13,7	% d. Lignins
Phenole	34,4	26,2	% d. Lignins
Säuren	23,3	25,4	% d. Lignins

Tabelle 3

7. Druckerhitzung im versilberten Autoklaven

Die Versuche der Abschnitte 5 und 6 beweisen den Zusammenhang zwischen Wasserstoff-Anfangsdruck, Wasserstoff-Aufnahme und Alkaliverbrauch. Es war daher interessant zu prüfen, ob das wässrige Alkali allein in der Lage ist, zu hydrieren. Preßte man keinen Wasserstoff zur Hydrierung auf, sondern erhitzte man die wässrig-alkalische Lösung des entkalkten und vergorenen Sulfitablaugenkonzentrats nach Evakuieren des Autoklaven auf 350°, so entstand durch die Reaktion mit dem Alkali viel gasförmiger Wasserstoff. Dieser Wasserstoff wirkt hydrierend. Sicher kommen auch andere Wasserstoff liefernde Nebenreaktionen vor. Nach dem Erkalten stand der Autoklav unter einem Druck von rund 20 at. Das Gas bestand in der Hauptsache aus Wasserstoff. Je Lignin-Einheit wurden in 1,5 h 0,83 Mol Wasserstoff entwickelt. Der Alkaliverbrauch betrug 2,83 Mol je Lignin-Einheit. 12% des Lignins fielen als alkaliunlösliche Substanz aus. Es entstanden 8,9% Neutralstoffe, 36,9% feste Phenole und 15,3% Säuren. Die Produkte zeigten die gleichen Eigenschaften wie die aus den Druckhydrierungen erhaltenen. Dieser Versuch beweist, daß die Druckerhitzung ohne aufgepreßten Wasserstoff dieselben Produkte wie die Druckhydrierungen liefert, nur mit einer ein Drittel bis zur Hälfte schlechteren Ausbeute an Neutralstoffen. Das Aufpressen von Wasserstoff wirkt sich bis etwa 100–150 at Wasserstoff-Anfangsdruck (bei Raumtemperatur gemessen) stark aus, bei weiterer Druckerhöhung tritt keine wesentliche Steigerung der Neutralstoffausbeute mehr ein.

8. Verknüpfung von Druckoxydation und Druckhydrierung im versilberten Autoklaven

Die Oxydation im alkalischen Gebiet gelingt bei Lignin bekanntlich schon bei niedrigen Temperaturen leicht. Es wurde daher versucht, durch Oxydation das Lignin-Gerüst zunächst zu kleinen Bruchstücken aufzuspalten und dann durch eine Druckhydrierung hydrierte Produkte zu erhalten. Damit wird bei Verwendung des versilberten Autoklaven tatsächlich ein Fort-

schritt erzielt, indem die Ausbeute an Neutralstoffen um etwa ein Drittel ansteigt. Bild 6 zeigt eine Gegenüberstellung der Ausbeuten bei a) Druckerhitzung, b) Druckhydrierung mit etwa 125 at Wasserstoff-Anfangsdruck und c) Oxydation bei 110° während 80 min mit 40 at Sauerstoff-Anfangsdruck bei 310° während 10 min. Die Konzentration bei diesen Versuchen war 9,2% Lignin und 13% NaOH.

Die Oxydation wurde dabei mit hohem Sauerstoff-Druckschnelldurchgeföhrt, weil bei niedrigem Sauerstoff-Druck die Oxydation bei langsamer Reaktion sehr viel CO₂ liefert, so daß aus der Reaktionsmischung eine große Menge Soda auskristallisiert. Der Verlauf der Druckoxydation geht aus Bild 7 hervor. Trägt man den Quotienten p/T, Druck durch absolute Temperatur, gegen die Zeit auf, so sieht man den Reaktionsbeginn besonders deutlich an dem Abfallen dieser Kurve. Die Oxydation setzt bei etwa 65° ein.

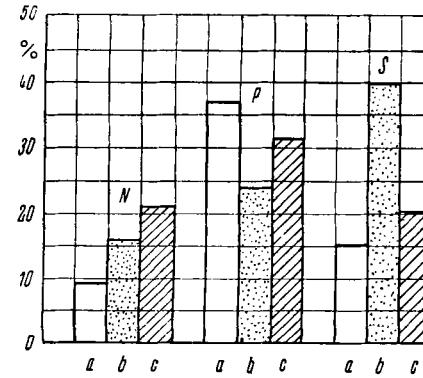


Bild 6
Ausbeuten an Neutralstoffen, Phenolen und Säuren bei: a) Druckerhitzung; b) Druckhydrierung; c) Druckoxydation und Hydrierung

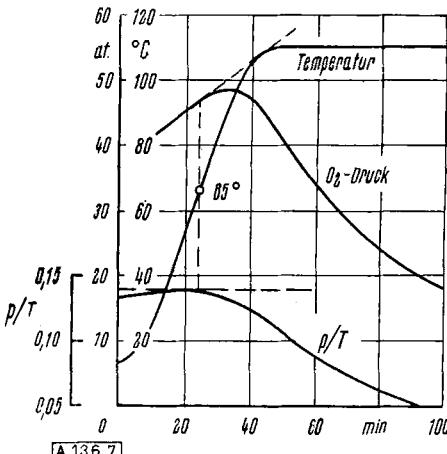


Bild 7
Druckoxydation

9. Druckhydrierung im versilberten Autoklaven mit Katalysatoren

Den bis jetzt beschriebenen Versuchen im niedrig legierten Stahlautoklaven und im versilberten Autoklaven ist gemeinsam die schlechte Ausbeute an Neutralstoffen und die große Menge entstandener Phenole und Säuren. Durch die unvollständige Hydrierung im niedrig legierten Stahlautoklaven und im versilberten Autoklaven werden nach der Hydrierung schwarzbraune emulgierte Mischungen erhalten, bei denen eine Trennung in verschiedene Schichten nicht erfolgt. Die Ursache für das Ausbleiben der Schichtenbildung sind die stark emulgiierenden Eigenschaften der Salze aus den Säuren und Phenolen höheren Molekulargewichts.

Hydriert man in Gegenwart der in Abschnitt 2) beschriebenen Katalysatoren, so erhält man hellgelbgrüne, etwas trübe Reaktionsmischungen, über denen sich ein hellgelbgrünes Öl abscheidet, das in der Hauptsache aus den Neutralstoffen besteht. Als Katalysatoren wurden angewandt:

1. V2A Stahlspäne: 18% Cr, 8 Ni, Rest Fe,
2. Nickel als Draht-Netz und Blech,
3. Chrom als Pulver mit einer Korngröße von 0,1–1,0 mm,
4. Ferro-Chrom mit 50% Cr, Rest Fe, technisch, pulverisiert, Korngröße 0,1–1,0 mm,
5. V2A Stahl-Drahtnetz, 18% Cr, 8 Ni, Rest Fe,
6. dasselbe V2A-Stahl-Drahtnetz, galvanisch verchromt.

Die Ergebnisse mit diesen Katalysatoren zeigt folgende Tabelle:

Katalysator	H_2 -Aufnahmef. Mole	NaOH-Verbrauch Mole	H_2 -Anfangsdruck at	Höchstdruck bei 350° at	Neutralstoffe %	Phenole %	Säuren %	Summe %
V ₂ A	3,9	1,83	340	900	25,4	30,7	23,7	79,8
Nickel	3,5	1,92	360	950	26,7	32,5	19,3	78,5
Chrom	2,4	1,59	380	1050	27,4	37,2	18,6	83,2
50proz. Ferrochrom (50% d. Lignins)....	2,3	1,56	200	590	27,8	34,2	21,4	83,4
50proz. Ferrochrom (8% d. Lignins)....	2,4	1,94	200	570	26,8	39,0	19,1	84,9
V ₂ A-Stahl-Drahtnetz	2,3	1,62	200	570	26,5	27,1	24,1	77,7
V ₂ A-Stahl-Drahtnetz galvanisch verchromt	1,8	1,82	200	560	21,7	34,9	24,7	81,3

Tabelle 4

Hydrierungen bei 350°, 13% NaOH, 9,2% Lignin, 6–16 h.

Bei der Gesamtausbeute in der letzten Spalte ist zu berücksichtigen, daß infolge der Abspaltung der Methoxyl-Gruppen und von Sauerstoff höchstens 80% Ausbeute zu erwarten sind. Von den Neutralteilen sind 75%, von den Säuren 55% destillierbar. Die Phenole lassen sich durch Pyrolyse bei 240–420° zu 50–60% in dünnflüssige Produkte verwandeln, die sich restlos destillieren lassen. Sie bestehen zu drei Vierteln aus Neutralstoffen, zu einem Viertel aus Phenolen. Dadurch erhält man 50–55 Gewichtsprozent des Lignins oder 65–70% der theoretisch möglichen Ausbeute als destillierbare Produkte, von denen 60–65% d. Th. bei Raumtemperatur flüssig sind. Außerdem werden noch 16% Essigsäure erhalten, die z. T. aus dem Lignin, z. T. aus Zuckern stammt.

Die Wasserstoff-Aufnahme ist bei den besten Katalysatoren etwa dreimal größer als bei den Hydrierungen im Stahlautoklaven und bis zu etwa 10 mal größer als im versilberten Autoklaven bei gleichen Konzentrationen. Der Laugenverbrauch ist geringer als bei den früheren Versuchen. Im Druckgebiet von 200–380 at Wasserstoff-Anfangsdruck ist eine Druckabhängigkeit nicht zu erkennen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Abschnitt 7. Die früher vermutete völlige Zurückdrängung der Phenole durch hohen Wasserstoff-Druck tritt also nicht ein, selbst nicht bei 380 at Anfangsdruck, wobei ein Gesamtdruck von 1050 at bei 350° auftritt. Die Druckabhängigkeit der Ausbeuten an Neutralstoffen wirkt sich auch bei Gegenwart von Katalysatoren nur im Druckbereich von 0–150 at deutlich aus.

Als beste Katalysatoren erwiesen sich 50proz. Ferrochrom und Chrom. Sie ergaben im angegebenen Konzentrationsbereich die höchsten Ausbeuten an Neutralstoffen, nämlich 27,8 und 27,4% des Lignins. Man kommt mit geringen Katalysatormengen aus. So erhält man bei Zusatz von 50% Ferrochrom, bezogen auf die Lignin-Menge, 27,8% Neutralstoffe, mit 8% Ferrochrom 26,8% Neutralstoffe. Wurde ein gut hydrierendes V2A-Stahldrahtnetz galvanisch verchromt, so zeigte dieser Katalysator weniger gute Eigenschaften als Chrommetall, wie das letzte Beispiel der Tabelle zeigt.

Es besteht ein Zusammenhang zwischen der katalytischen Wirksamkeit und der Beständigkeit der Katalysatoren gegen gasförmigen Schwefelwasserstoff bei hohen Temperaturen. Bild 8 zeigt in Kurve I den Einfluß des Chrom-Gehalts auf die Beständigkeit von Stahl beim Glühen in Schwefelwasserstoff von Atmosphärendruck bei 600°, gemessen am Gewichtsverlust in g/m²Tag, in Kurve II die Wirksamkeit der chrom-haltigen Stähle als Katalysatoren in unseren Versuchen, gemessen in % Neutralstoffen, bezogen auf Lignin, Kurve III zeigt die zugehörigen Säuremengen.

Stahl mit 3,2% Chrom hydriert schlecht und liefert als Hauptprodukt Säuren, Stahl mit 18% Chrom und mehr hydriert sehr gut. Die Grenze zwischen schlecht und gut hydrierenden Chromstählen fällt also mit dem Übergang von gegen Schwefelwasserstoff unbeständigen zu beständigen Chromstählen zusammen. Diese Grenze liegt bei etwa 11% Chrom-Gehalt⁹⁾. Die Beständigkeit gegen Schwefelwasserstoff ist also notwendige Bedingung für die

Brauchbarkeit der reinen Metalle Chrom und Nickel oder der Chromnickelstähle als Katalysatoren für die Druckhydrierung von Sulfitablaage in wäßrigem Alkali.

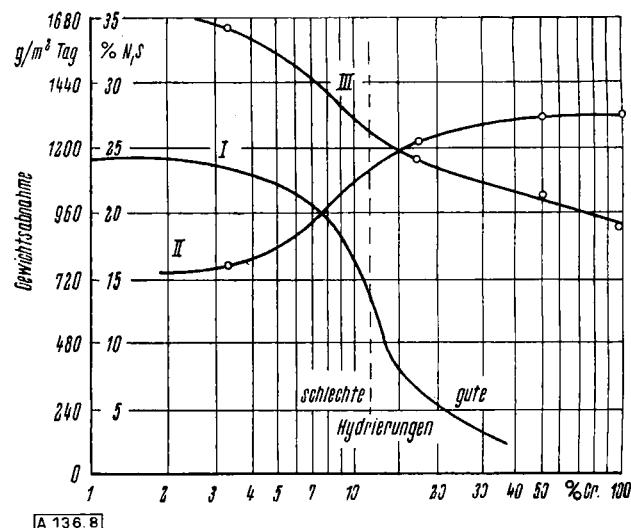


Bild 8

- I. Beständigkeit von Chromstählen gegen H_2 S bei 600°
- II. Ausbeuten an Neutralstoffen
- III. an Säuren mit Chromstählen als Katalysatoren.

Um zu prüfen, wie die Ausbeuten an Neutralstoffen, Phenolen und Säuren von der Alkalikonzentration abhängen, wurde bei 10% Lignin-Konzentration eine Versuchsreihe mit zunehmender Alkalikonzentration durchgeführt, die in Bild 1 als Linie II eingezeichnet ist. Die Ergebnisse sind in Bild 9 dargestellt. Man sieht, daß erst bei NaOH-Konzentrationen, die größer sind als etwa 8%, gute Ergebnisse erhalten werden. Unterhalb dieser Konzentration sinken die Ausbeuten sehr schnell ab, weil alkaliumlösliche, braune Massen ausfallen, die sich klumpig im Autoklaven abscheiden. Die Grenze, jenseits welcher gute Hydrierungen erzielt werden, ist in Bild 1 als Linie IV eingezeichnet. Im

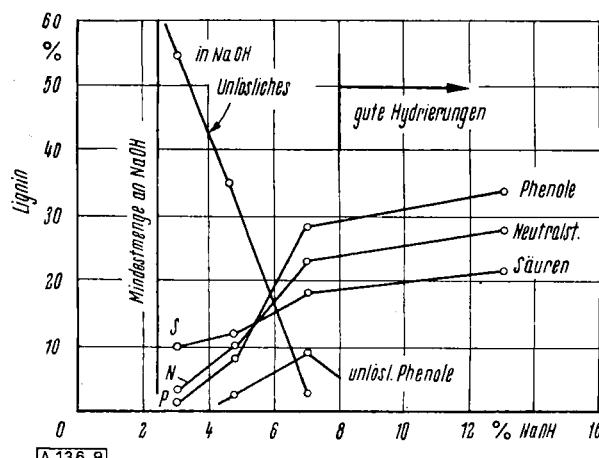


Bild 9

Abhängigkeit der Ausbeuten von der Laugenkonzentration bei 10% Lignin-Gehalt

V2A-Stahl-Autoklaven in einem chemischen Werk durchgeführte Hydrierungen ergaben die beste Ausbeute an Neutralstoffen mit Schichtentrennung und hellgelben Flüssigkeiten, wenn die Konzentration an Lignin etwa 9%, an NaOH etwa 10,5% betrug. Dieser Wert ist als Punkt B in Bild 1 eingezeichnet. Dieses Ergebnis steht in bester Übereinstimmung mit den von uns gefundenen Ergebnissen.

Mengenmäßig ist bei diesen Versuchen der Phenol-Anteil das Hauptprodukt. Bis zu 39% hochmolekulare Phenole werden gefunden. Sie fallen als braune, zähflüssige Massen an, die sich in verdünnter Natronlauge leicht lösen und beim Einröhren dieser Lösung in verdünnte Schwefelsäure als gelbe oder hellbraune Flocken erhalten werden. Sie lassen sich gut absaugen und ergeben nach dem Trocknen ein gelbes Pulver, das bei etwa 75–80° schmilzt und erstarrt. Sie lösen sich in Äther und Pyridin schon in der Kälte.

⁹⁾ Fr. Ritter, Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe, 2. Aufl. Wien, Springer-Verlag, S. 200 [1944].

Die Phenole haben die Zusammensetzung 74,6% C, 8,87% H, 16,5% O, 2,22% OCH_3 , 20,3% Chromsäureacetyl aus $\text{C}-\text{CH}_3$. Auf 9 C-Atome berechnet kommt man zu einer Einheit $\text{C}_9\text{H}_{12,8}\text{O}_{1,5}$ mit etwa einer $\text{C}-\text{CH}_3$ -Gruppe und einem Molekulargewicht einer solchen Einheit von etwa 145. Die Hydroxylgruppen-Bestimmung nach *Verley-Bölsing* ergibt 2,13% Hydroxyl, d. h. auf 1 Einheit von 800 oder auf 5,5 Einheiten der Formel $\text{C}_9\text{H}_{12,8}\text{O}_{1,5}$ kommt 1 Hydroxyl. Von etwa 8 Sauerstoffatomen sind 7 Äthersauerstoffatome und 1 Hydroxylsauerstoff. Nimmt man an, daß die Phenylpropan-Einheiten des Lignins in diesen Phenolen noch erhalten sind, so ergibt sich aus diesen Analysendaten, daß etwa $\frac{2}{3}$ der Benzolkerne zum Cyclohexanring hydriert sind. Bei den Phenolen, die im niedrig legierten Stahlautoklaven erhalten wurden, war nur etwa die Hälfte der Benzolringe hydriert. Die bessere Hydrierung mit Katalysatoren erstreckt sich also nicht nur auf die Neutralstoffe, sondern auch auf den Phenol-Anteil. Von 1 Phenylpropan-Einheit sind durchschnittlich 7 Wasserstoffatome aufgenommen worden. Die Phenole sind mit starker Salzsäure und Formaldehyd bei 80° härtbar und schmelzen danach bei 140–145°.

10. Verbleib des Schwefels

Die Sulfo-Gruppe der Ligninsulfosäure wird durch das Alkali abgesprengt. Im niedrig legierten Stahlautoklaven liegt nach der Hydrierung der größte Teil der schwefeligen Säure unverändert vor, so daß beim Ansäuern viel SO_2 entweicht. Außerdem findet man Sulfat-, Sulfid- und Thiosulfat-Ionen. Beim Öffnen des Autoklaven nach der Hydrierung entweichen übelriechende Gase. Ähnliche Verhältnisse herrschen bei Hydrierungen mit Katalysatoren und niedrigen NaOH-Konzentrationen, besonders im Gebiet unterhalb 7% NaOH bei 10% Lignin-Konzentration. Dagegen wird bei hohen NaOH-Konzentrationen – über 7% bei 10% Lignin-Gehalt – kein übelriechendes Gas mehr festgestellt.

Vielmehr riechen die Abgase süßlich und angenehm. Außerdem wird kein SO_2 mehr gefunden, sondern nur noch Sulfid-Schwefel. Das Sulfit-Ion wird also durch die Katalysatoren, die das Lignin gut hydrieren, ebenfalls völlig reduziert. Zur Neutralisation des entstehenden Schwefeldioxyds bzw. Schwefelwasserstoffs sind bei 10% Lignin-Gehalt in unseren Versuchen 2,4% NaOH notwendig gewesen.

11. Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die Druckhydrierung von Sulfitablauge im wäßrig-alkalischen Gebiet bei 350° und hohem Wasserstoffdruck ohne zugesetzte Katalysatoren durch die Autoklavenwand katalysiert wird. Schlechte katalytische Eigenschaften haben Silber und niedrig legierte Stähle. Als Katalysatoren kommen in Frage: Nickel, Chrom und Stähle mit Nickel und Chrom. Chromstähle haben von etwa 11% Chrom-Gehalt an aufwärts gute katalytische Eigenschaften. Gute Hydrierungen mit Schichtentrennung und Aufhellung der Flüssigkeiten werden nur erzielt bei einem NaOH-Lignin-Verhältnis von etwa 4:5 an aufwärts. Es entstehen stets Neutralstoffe, Phenole und Säuren nebeneinander. Niedrige Konzentrationen, vor allem unter 10% NaOH, geben gute Ausbeuten an Neutralstoffen, hohe Konzentrationen, vor allem über 10% NaOH ergeben im niedrig legierten Autoklaven als Hauptprodukt Säuren. Es wirkt nicht nur der aufgepreßte Wasserstoff hydrierend, vielmehr wird etwa ein Drittel des Wasserstoff-Bedarfs durch Nebenreaktionen gedeckt, von denen die wichtigste die Bildung von Säuren aus Alkoholen durch das wäßrige Alkali darstellt. Natriumsulfit geht in Natriumsulfid über. Das Lignin wird quantitativ in ätherlösliche Produkte verwandelt. Durch Pyrolyse des Phenol-Anteils wird dieser zu über 50% verflüssigt. Rund $\frac{2}{3}$ des Lignins werden in destillierbare, bei Raumtemperatur flüssige Produkte verwandelt.

Eingeg. am 29. Juli 1948 [A 136]

Die Viscosität reiner Kohlenwasserstoffe in übereinstimmenden Zuständen

Von Doz. Dr. H. LUTHER, Institut für Chemische Technologie der TH Braunschweig

Bei zahlreichen Arbeiten über die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Flüssigkeiten lag die Vermutung nahe, daß sich ihre meist empirischen Ergebnisse unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zusammenfassen lassen müßten. Ein Vergleich mit Ergebnissen unserer Arbeiten¹⁾ zeigt, daß eine Reihe bekannter Viscositäts-Temperaturbeziehungen aus einem Prinzip hinsichtlich der Viscosität übereinstimmender Zustände abgeleitet werden kann.

I. Vergleich von T_η mit anderen ausgezeichneten Temperaturen

$T_{\eta_{10}}$, die Temperatur, bei der eine Substanz die Viscosität 10 cp besitzt¹⁾, muß als ausgezeichnete Temperatur zu andern ausgezeichneten Temperaturpunkten wie dem Schmelz- und Siedepunkt oder der kritischen Temperatur in ein Verhältnis gesetzt werden können, wenn man T_η unter dem Gesichtspunkt des Theorems der übereinstimmenden Zustände betrachtet. Tabelle 1 gibt die Verhältnisse $\text{Te}/T_{\eta_{10}}$, $\text{Ts}/T_{\eta_{10}}$ und $\text{Tk}/T_{\eta_{10}}$ wieder (Te = Schmelz-, Ts = Siede-, Tk = krit. Temperatur).

Die Werte weisen einen geringen Gang von den niedermolekularen zu den höhermolekularen Substanzen auf.

Reihe	$\text{Te}/T_{\eta_{10}}$		$\text{Ts}/T_{\eta_{10}}$		$\text{Tk}/T_{\eta_{10}}$
	untere Grenze	obere Grenze	untere Grenze	obere Grenze	
n-Paraffine	0,99	1,1	1,8	2,23	2,81
n-Olefine (1)	1,06	1,06	2,02	2,36	—
n-Alkyl-Cyclopentane	0,91	0,99	1,99	2,33	—
n-Alkyl-Benzole	0,97	1,05	1,97	2,14	—
n-Alkyl-1-Naphthaline	—	—	1,97	2,14	3,15 ²⁾
n-Alkyl-2-Naphthaline	1,02	0,92	1,98	2,16	3,10 ²⁾

Tabelle 1

Verhältnis von T_η zu anderen ausgezeichneten Temperaturpunkten

Die Konstanz der Quotienten ausgezeichneter Temperaturen zu $T_{\eta_{10}}$ bedingt auch eine Konstanz der Viscositätswerte bei diesen Temperaturen.

Eyring^{3a)} hatte für die Schmelzpunktviscositäten der n-Paraffine vom n-Pentan bis zum n-Octadecan einen Wert zwischen 2 und 3 cp abgeleitet. Aus der gemeinsamen Viscosi-

täts-Temperaturkurve¹⁾ ergibt sich vom Undecan bis zum Octadecan ein fast konstanter Wert von 3–4 cp, der bis zum Dotriakontan gleichmäßig auf 8,1 cp ansteigt. Eyring extrapolierte nach seiner Methode 6,7 cp.^{3b, 3c, 4)}

Die ersten Glieder aller Reihen zeigen dabei wie bei anderen physikalisch-chemischen Werten Abweichungen. Die 2-Alkyl-Naphthaline haben eine mittlere Schmelzpunktviscosität von 31 cp; die Alkyl-Cyclopentane streben einem Wert von 10 cp zu.

Die Siedepunktviscositäten in den untersuchten Reihen schwanken zwischen 0,2 und 0,4 cp.

II. Vergleich mit verschiedenen Arbeiten über die Viscositäts-Temperaturbeziehung

a) Die Regel von Thorpe und Rodger⁵⁾.

Thorpe und Rodger bestimmten an den ihnen verfügbaren Viscositäts-Temperaturkurven die Temperaturen, bei denen $d\eta/dT$ konstant war, d. h. die T_η -Werte. Sie fanden:

1) Die Differenzen ΔT_η pro CH_2 -Gruppe sind in homologen Reihen annähernd konstant⁶⁾.

In der vorangegangenen Arbeit wurde der Wert für $\Delta T_{\eta_{10}}$ mit 4,5 cp angegeben¹⁾.

2) Sind η_1 und η_2 die Viscositäten bei zwei Temperaturen T_{η_1} und T_{η_2} , welche zwei willkürlich festgelegten Werten von $d\eta/dT$ entsprechen, dann ist für viele Flüssigkeiten η_1/η_2 ungefähr konstant.

¹⁾ H. Luther, diese Ztschr. 61, 384 [1949]. - Vgl. hierzu auch Brennstoff-Chem. 30, 300 [1949].

²⁾ Tk berechnet nach $T_k/T_s = a-b \log P$ (P = Parachor), R. Herzog, Ind. Engng. Chem. 36, 997 [1944].

^{3a)} H. Ewell, H. Eyring, J. Chem. Physics 5, 726 [1937].

^{3b)} W. Kauzmann, H. Eyring, J. Amer. Chem. Soc. 62, 3113 [1940].

^{3c)} R. E. Powell, W. F. Roseveare, H. Eyring, Ind. Engng. Chem. 33, 430 [1941].

⁴⁾ W. Seidl: Phys.-chem. Taschenbuch, Leipzig 1945, S. 1058ff. API-Project 44, Selected Values of Properties of Hydrocarbons, Tab. 20/23 [1947].

⁵⁾ T. E. Thorpe, J. H. Rodger, Proc. Roy. Soc. A 60, 152 [1896].

⁶⁾ E. G. Bingham, L. W. Sporer, Physics 4, 387 [1933].