

Die Phenole haben die Zusammensetzung 74,6% C, 8,87% H, 16,5% O, 2,22% OCH_3 , 20,3% Chromsäureacetyl aus C-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 C-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 schwefligen 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 Sulfid-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 Sulfitaubleue 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. Natriumsulfid 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 $T_e/T_{\eta_{10}}$, $T_s/T_{\eta_{10}}$ und $T_k/T_{\eta_{10}}$ wieder (T_e = Schmelz-, T_s = Siede-, T_k = krit. Temperatur).

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

Reihe	$T_e/T_{\eta_{10}}$		$T_s/T_{\eta_{10}}$		$T_k/T_{\eta_{10}}$ Mittel
	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.

^{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. Spooner, Physics. 4, 387 [1933].

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

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

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

Dieser Schluß ergibt sich zwangsläufig aus der gemeinsamen Viscositätstemperaturkurve. $d\eta_1/dT\eta_1 = \text{const.}$ und $d\eta_2/dT\eta_2 = \text{const.}$ erfordert $\eta_1 = \text{const.}$ und $\eta_2 = \text{const.}$, also ergibt sich $\eta_1/\eta_2 = \text{const.}$

3) Die Differenzen der „molekularen Viscositäten“ ($= \eta \cdot V^{2/3} \cdot 10^4$) benachbarter Glieder weichen nicht viel von einem Mittelwert ab, wenn sie bei Temperaturen von gleichem $d\eta/dT$ verglichen werden⁷⁾.

Da η unter dieser Bedingung konstant ist, besagt die Aussage nur, daß das Mol-Volumen in homologen Reihen pro CH_2 -Gruppe um einen konstanten Betrag zunimmt. $M \cdot v_{20}/\text{CH}_2$ (v_{20} = spez. Vol. bei 20° C) beträgt im Mittel 16,5–17,5^{8, 9, 10)}. $M \cdot v_{\eta_{10}}/(\eta_{10})$ ($v_{\eta_{10}}$ = spez. Vol. bei $T_{\eta_{10}}$) nimmt pro CH_2 -Gruppe um 16–17 zu.

b) *Porters*¹¹⁾ Beziehung zwischen Temperaturen gleicher Viscosität.

Bereits *Perry*¹²⁾ machte darauf aufmerksam, daß bei Auf- findung einer gemeinsamen Viscositätstemperaturkurve *Dührings* Regel¹³⁾ auf die Viscosität angewandt werden könne. D. h. wenn die Temperatur T_A (T_{η_1}), bei der die Flüssigkeit A eine bestimmte Viscosität hat, gegen die Temperatur T_B (T_{η_2}) auf- getragen wird, bei der die Flüssigkeit B den gleichen Wert hat, liegen die Punkte für verschiedene Viscositäten annähernd auf einer Geraden.

Diese empirische Feststellung, die besonders für chemisch ähnliche Flüssigkeiten erfüllt ist, wurde auf die Viscosität zuerst von *Porter* angewendet und in der Folgezeit zur Inter- und Ex- trapolation von Viscositäten bei verschiedenen Temperaturen be- nutzt¹⁴⁾. Die von *Lautiè*¹⁵⁾ gegebenen Gleichungen für „iso- fluide“ Flüssigkeiten besagen dasselbe und auch *Thomas*¹⁶⁾ baut auf dieser *Dühring-Porterschen* Regel auf.

Aus den Gesetzmäßigkeiten der gemeinsamen Viscositäts- Temperaturkurve folgt ohne weiteres, daß die *Portersche* Be- ziehung für alle Substanzen, die auf der Kurve liegen, gilt.

⁷⁾ O. Albert, Z. physik. Chem. A. 182, 421 [1938].

⁸⁾ H. Luther, H. Koelbel, Brennstoff-Chem. 30, 300 [1949].

⁹⁾ G. Egloff, R. C. Kuder, J. Phys. Chem. 46, 281, 296 [1942].; M. Corbin, M. Alexander, G. Egloff, Ind. Engng. Chem. 38, 610 [1946]; 39, 1197 [1947].

¹⁰⁾ H. Kauffmann: Beziehungen zw. phys. Eigenschaften und chem. Konstitution. Stuttgart 1920.

¹¹⁾ A. W. Porter, Phil. Mag. (VI) 23, 458 [1912].

¹²⁾ J. Perry: Chemic. Engineers Handbook, New York 1941.

^{13a)} J. Perry, E. R. Smith, Ind. Engng. Chem. 25, 195 [1933].

^{13b)} *Dühring*: Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie Leipzig 1878.

¹⁴⁾ W. H. Walker, W. K. Lewis, W. H. Mc. Adams, E. R. Gilliland: Prin- ciples of Chemical Engineering, New York (1937).

¹⁵⁾ R. Lautiè, Bull. Soc. chim. France, Mém. (5) 11, 157 [1944]; 14, 86 [1947].

¹⁶⁾ L. H. Thomas, J. Chem. Soc. [London] 1947, 822.

III. Die „Aktivierungsenergie des viscosen Flusses“ beim korrespondierenden Zustand

Nach der bekannten Gleichung von *Andrade*¹⁷⁾

$$\log \eta = A + \frac{B}{RT}$$

müßte B/R in der Darstellung $\log \eta$ gegen $1/T$ die Steigung einer diese Funktion darstellenden Geraden sein. Der Verlauf der gemeinsamen Viscositäts-Temperaturkurve in diesem Maßstab zeigt, daß nur in engen Temperaturbezirken eine annähernde Geradlinigkeit gefunden werden kann. B/R ist also in Wirk- lichkeit temperaturabhängig. Die jeweilige Steigung der Tangente an beliebigen Punkten der Kurve ist gleich dem für diesen Punkt gültigen Wert B/R . Die auf der gemeinsamen Viscositäts-Temperatur-Kurve liegenden Substanzen zeichnen sich also dadurch aus, daß sie bei gleicher Viscosität die gleiche Aktivierungsenergie des viscosen Flusses besitzen. $B_{\eta_{10}}$ wurde für die Alkyl-naphthaline aus den experimentellen Daten be- rechnet. Es ergab sich zu 6,67 kcal/Mol mit einer Schwankungs- breite von $\pm 3\%$.

Die von *Eyring*^{18a)} und *Linke*¹⁸⁾ u. a. angegebenen Werte für B sind also nur mittlere Näherungswerte eines konventionellen Meßbereiches. Der Fehler wird nicht groß sein, wenn in erster Näherung angenommen wird, daß sie einem B bei 50° C entspre- chen. Insofern behalten die Schlüsse von *Eyring* – z. B. über das Verhältnis der Verdampfungswärmen zur Energie des viscosen Flusses – angenähert ihre Gültigkeit, müssen jedoch auf genauere Einzelheiten überprüft werden. Vergleichsweise wurden ebenfalls für die Alkyl-naphthaline die B -Werte für $T = 323^\circ \text{K}$ errechnet. Größenordnungsmäßig stimmen sie mit den unter Annahme der Gültigkeit der Gleichung von *Andrade* bestimmten überein.

Da die Änderung von B_{323} sich von Substanz zu Substanz in gleicher Weise wie die von $T_{\eta_{10}}$ vollzieht, ergibt sich:

$$B_{323}/T_{\eta_{10}} = K = 15,2 = 7,66 R \quad (R = \text{Gaskonstante})$$

Die Dimension dieses Quotienten ist die einer Entropie. Auf Grund dieses Ergebnisses lassen sich eine ganze Reihe weiterer Gleichungen^{19–23)} über die Viscositäts-Temperaturabhängigkeit auf den in Bezug auf die Viscosität übereinstimmenden Zustand der Flüssigkeiten zurückführen²⁴⁾.

Eingeg. am 7. Dezember 1948. [A 183]

¹⁷⁾ E. N. da C. Andrade, Phil. Mag. (VII) 17, 497, 698 [1934].

¹⁸⁾ R. Linke, Z. physik. Chem. A 187, 227 [1940]; 188, 17, 191 [1941].

¹⁹⁾ L. H. Thomas, J. Chem. Soc. [London] 1946, 573.

²⁰⁾ M. D. Waller, Phil. Mag. VII, 18, 505 [1934].

²¹⁾ E. P. Irany, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1734 [1939]; 63, 2611 [1941].

²²⁾ A. H. Nissan, Phil. Mag. (VII) 34, 479 [1943]; dort weitere Arbeiten.

²³⁾ G. Hammann, Wirtschaftsspiegel, Techn. Sonderh. 1, 31 [1948].

²⁴⁾ Nähere Einzelheiten s. H. Luther, H. Koelbel, Brennstoff-Chem. 1949.

Feuerfeste Produkte aus Dolomit oder Kalkstein und Magnesiasilicatgestein

Von Prof. Dr. K. SPANGENBERG und Dr. HELMUT PLANCK †. Aus dem Mineralogischen Institut der Universität und der TH Breslau

Statt des gegen CO_2 und H_2O der Luft empfindlichen und daher beschränkt anwendbaren Sinterdolomits wird ein für hochfeuerfeste basische Baustoffe besser brauchbares stabiles Sinterprodukt durch reduzierenden Brand bei 1500–1550° aus Rohmehlgemischen von Dolomit (oder Kalkstein) und Magnesiasilicatgesteinen hergestellt. Versuchsreihen zeigen, daß sich in dem dabei praktisch vorliegenden Vierstoffsystem $\text{CaO} - (\text{Mg,Fe})\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ das technisch wertvollste Material ergibt, wenn in dem Rohmehl $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3:1$ eingestellt wird. Das nicht zerrieselnde Endprodukt enthält überwiegend $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $(\text{Mg,Fe})\text{O}$, untergeordnet $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

I. Zweck der Untersuchungen

Der aus Rohdolomit bei über 1400° hergestellte Sinterdolomit ist als feuerfestes Material für die Eisenhüttenindustrie sehr ge- schätzt. Infolge seines hohen Gehaltes an freiem CaO ist er aber so empfindlich gegenüber CO_2 und Luftfeuchtigkeit, daß seine Verwendungsmöglichkeiten eingeschränkt sind, auch wenn, wie üblich, durch Umhüllungsmittel (Teer usw.) die Einwirkung möglichst gehindert wird. Man hat daher versucht, durch ge- eignete Zusätze das freie CaO beim Sinterprozeß in hoch-feuer- feste, luft- und feuchtigkeitsbeständige Verbindungen überzu- führen. Als solche kommen praktisch nur $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ in Betracht, die, wie die Erfahrungen mit Portland- zementklinkern beweisen, genügend stabil gegenüber feuchtig-

keitsgesättigter Luft sind. Es ist also die Aufgabe zu lösen, bei einem technisch durchführbaren Sinterprozeß durch geeignete Zuschlagstoffe alles CaO in diese feuerfesten Silicate überzu- führen, andererseits zu verhindern, daß infolge der β - γ -Umwand- lung des $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ die erhaltenen Sinterprodukte zerrieseln. Sinterdolomite, die diesen Forderungen genügen, werden als „stabil“ bezeichnet. Ältere Versuche, solche technisch darzu- stellen, sind vor allem in den USA gemacht worden¹⁾. So hatten *Holmes, Mc Caughey* und *Bole*²⁾ versucht, die Grenzen des für stabile Klinker in Betracht kommenden Konzentrationsbereiches

¹⁾ J. T. Robson u. J. R. Withrow, J. Amer. Cer. Soc. 7, 61, 141, 207, 300, 397 [1924]; A. J. Andrews, G. A. Bole, J. R. Withrow, ebenda 8, 84, 171 [1925].

²⁾ Rock Products 32, Nr. 15, 59–67 [1929].