

kann zwar nicht sagen, daß der Na-Bentonit im reinen Zustand plastischer wäre als der Ca-Bentonit. Wenn man aber mit einer kleinen Menge Bentonit eine große Menge einer unplastischen oder wenig plastischen Masse einbinden will, dann macht es sich vorteilhaft bemerkbar, daß der Na-Bentonit wegen der Aufteilung seiner Kristalle in dünnste Lamellen durch die innerkristalline Quellung sich leichter und gleichmäßiger in der feuchten Masse verteilen läßt. Darauf beruht die bevorzugte Anwendung der Na-Bentonite für synthetische Formsande. Tabelle 8 bringt als Beispiel die in dem viel verwendeten „Fischer-Gerät“ gemessenen Werte für die Druckfestigkeit von Formsanden in grünem Zustand, die neben 92% Sand 4% Bentonit und 4% Wasser enthielten. Für das Einbinden von Formsand oder keramischen Massen durch Bentonit ist natürlich auch die Biegsamkeit der dünnen Montmorillonit-Kristalle von Vorteil (Bild 2), weil diese biegsamen Lamellen die Sandkörner oder die Körner der Massebestandteile besser einhüllen und miteinander verkleben können<sup>46)</sup>. Dies soll Bild 9 wiedergeben.

Neben der Bedeutung der innerkristallinen Quellung für die immer noch wachsende Anwendung der Bentonite in der Technik, wird wahrscheinlich dieser Vorgang auch für die Erforschung des Verhaltens von festen Stoffen in Flüssigkeiten in Zukunft eine wertvolle Hilfe bringen. Die Messung des Schichtabstandes erlaubt eine Aussage über

<sup>46)</sup> Vgl. U. Hofmann, Ber. dtsch. keram. Ges. 26, 21 [1949]; III. Congrès Céramique International Paris 1952, S. 3.

die Änderung der Kräfte, welche die Silicat-Schichten über die Wasserschichten und die austauschfähigen Kationen zusammenhalten. Es hat sich schon ergeben, daß diese Haftkräfte bei der Änderung der Flüssigkeiten und Elektrolyt-Lösungen sich auffallend ähnlich ändern wie die Haftkräfte, welche die Ton-Teilchen im Gerüst eines thixotropen Gels aneinander kleben lassen<sup>38, 47)</sup>. Vielleicht wird

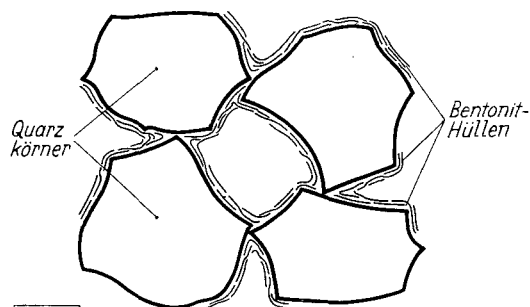


Bild 9. Einbinden von Quarzsand durch Bentonit (schematisch)

sich das Gleiche auch für die Kräfte zeigen lassen, welche die Plastizität und die Gießbarkeit einer feuchten keramischen Masse regieren. Aber noch über diese wichtigen Probleme der Keramik hinaus wird die Untersuchung der innerkristallinen Quellung ohne Zweifel ein einzigartiges experimentelles Material zum besseren Verständnis der Flockung und Peptisation der Kolloide bringen.

Eingeg. am 29. Juli 1955 [A 686]

<sup>47)</sup> U. Hofmann, Kolloid-Z. 125, 86 [1952].

## Analytisch-technische Untersuchungen

# Bereitung von Pyridin, frei von aktiven Wasserstoff enthaltenden Beimengungen

Von Prof. Dr. D. JERCHEL und Dr. E. BAUER

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

und Max-Planck-Institut für med. Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

Mit Hilfe der Selendioxyd-Oxydation kann man technisches Pyridin von aktiven Wasserstoff enthaltenden Beimengungen befreien. Das so bereitete Lösungsmittel ist bei Zerewitinoff-Bestimmungen anwendbar und enthält keine bei Kondensationsreaktionen störenden Methylhomologen.

Als Lösungsmittel zur Bestimmung von aktivem Wasserstoff nach Th. Zerewitinoff<sup>1)</sup> benötigt man Pyridin, welches frei von aktiven Wasserstoff enthaltenden Beimengungen ist, für Kondensationsreaktionen mit Oxoverbindungen darf es keine Homologen mit Methylgruppen in 2-, 4- und 6-Stellung enthalten. Die Reinigung des für solche Zwecke brauchbaren Pyridins wurde früher durch oxydative Entfernung der störenden Homologen<sup>2)</sup> mittels Kaliumpermanganat<sup>3)</sup> oder über verschiedene Anlagerungsverbindungen (z. B. mit Zinkchlorid<sup>4)</sup>) und Salze (z. B. als Oxalat<sup>5)</sup>) geführt. Jedoch waren diese Verfahren zu langwierig oder die mit ihnen erhaltenen Ergebnisse unbefriedigend<sup>6)</sup>. Daher entwickelten F. Arndt und P. Nachtegg<sup>7)</sup> eine Pyridin-Reinigungsmethode, welche sich

der Schwerlöslichkeit des Perchlorates als Abtrennungsmittel von Homologen bedient. Die Freimachung des reinen Pyridins geschah durch Behandeln des trockenen Salzes mit Ammoniak-Gas. Es zeigte sich jedoch, daß Pyridinperchlorat als Initialzündler für Ammoniumperchlorat wirken kann und dann zu äußerst heftigen Explosionen führt<sup>8)</sup>. Durch F. Arndt und T. Severge<sup>6)</sup> wurde daraufhin eine Arbeitsweise angegeben, bei der die Pyridinperchlorat-Zersetzung nicht mit trockenem Ammoniak-Gas, sondern durch wäßrige Natronlauge vorgenommen wird.

Auf Grund unserer Erfahrungen über Selendioxyd als Oxydationsmittel für Pyridin-Homologe<sup>9)</sup> kamen wir nun zu einem einfachen, ungefährlichen und kurzfristigen Reinigungsverfahren. Technisches Pyridin wird hierbei der Oxydation mit einer vorher bestimmten Menge von Selendioxyd unterworfen und zur Abtrennung gebildeter Reaktionsprodukte und zur Befreiung von bei der Reaktion entstandenen Wasser über Bariumoxyd destilliert. Dieses Verfahren hat gegenüber der früher angewandten Verwendung von wäßriger Kaliumpermanganat-Lösung sowie

<sup>1)</sup> F. Pregl u. H. Roth: „Quantitative organische Mikroanalyse“ (6. Aufl. 1949), Springer-Verlag, Wien, S. 199; F. Soltys, Mikrochemie 20, 107 [1936].

<sup>2)</sup> Nach J. Ploquin (Bull. Soc. chim. France 17, 835 [1950]) sind höhere Homologe (2,3-Dimethylpyridin, 2,4,5-, 2,3,6- und 2,4,6-Trimethylpyridin wurden untersucht) sowie Anilin und Phenol die Beimengungen mit aktivem Wasserstoff. 2- und 4-Methylpyridin ergeben mit Methylmagnesiumjodid unter den bei Zerewitinoff-Bestimmungen üblichen Bedingungen kein Methan.

<sup>3)</sup> H. Goldschmidt u. E. J. Constam, Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 2978 [1883]; C. Stoehr, J. prakt. Chem. (2) 45, 23 [1892].

<sup>4)</sup> J. G. Heap, W. J. Jones u. J. B. Speakman, J. Amer. chem. Soc. 43, 1936 [1921].

<sup>5)</sup> E. L. Whitford, ebenda 47, 2938 [1925].

<sup>6)</sup> F. Arndt u. T. Severge, Chemiker-Ztg. 74, 140 [1950].

<sup>7)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 448 [1926].

<sup>8)</sup> R. Kuhn u. W. Otting, Chemiker-Ztg. 74, 139 [1950]; K. Zacherl, Mikrochemie 33, 387 [1948].

<sup>9)</sup> D. Jerchel, E. Bauer u. H. Hippchen, Chem. Ber. 88, 156 [1955].

der genannten neuen *Arndtschen* Arbeitsweise, wobei zunächst wasserhaltiges Pyridin anfällt, den Vorzug, sofort ohne umständliche Trocknungsverfahren zu einem nahezu wasserfreien Präparat zu führen.

Wir verfahren wie folgt:

Das über Kaliumhydroxyd vorgetrocknete Pyridin des Handels<sup>10)</sup> wird zunächst über eine wirksame Kolonne destilliert und die bei 114–16 °C übergehende Fraktion verwendet. In einem Vorversuch muß ermittelt werden, wieviel Selendioxyd zur Oxydation verbraucht wird. Hierzu wird 1 cm<sup>3</sup> des Destillates mit 0,5 g Selendioxyd während 5 min zum Sieden erhitzt und das gebildete Selen ausgewogen. Bei unseren Ansätzen verwandten wir sicherheits halber das Anderthalbfache der ermittelten Menge. Sind z. B. 500 cm<sup>3</sup> Pyridin mit 30 g Selendioxyd zu behandeln, so werden zunächst 125 cm<sup>3</sup> davon mit der Gesamtmenge des Oxydationsmittels 1 h unter kräftigem Rühren und Rückfluß zum Sieden erhitzt und dann — jedoch nicht ganz bis zur Trockne — abdestilliert. Die restlichen 375 cm<sup>3</sup> werden jetzt in drei Portionen entsprechend umgesetzt. Nun folgt langsame Rektifikation der vereinigten Fraktionen über gekörntem Bariumoxyd; dabei werden die zuerst übergegangenen 15 cm<sup>3</sup> abgetrennt und dem Ausgangspyridin wieder hinzugefügt<sup>11)</sup>. Die Hauptfraktion ist nach mindestens 48 h dauernder Nachtrocknung über Bariumoxyd für *Zerewitinoff*-Bestimmungen verwendbar. Die Ausbeute beträgt 60–70 % bezogen auf das einmal destillierte Ausgangsprodukt. Schneller läßt sich die Trocknung durch Destillation über Calciumhydrid erreichen. Das nach beiden Trocknungsarten gewonnene Endprodukt enthält, wie eine Bestimmung mit *Fischer*-Reagens ergab<sup>12)</sup>, 18–20 mg Wasser/1000 cm<sup>3</sup>.

In Tabelle 1 sind die Methan-Mengen zusammengestellt, welche bei Verwendung von verschiedenen Handelspyridin-Proben als Ausgangsmaterial unter den Bedingungen der mikroanalytischen Bestimmung von aktivem Wasserstoff<sup>1)</sup> gemessen werden konnten. Die Werte zeigen, daß schon die nur einmal mit Selendioxyd behandelten Proben den Anforderungen in Bezug auf die Methan-Leerwerte genügen. Will man jedoch diese noch erniedrigen, dann empfiehlt sich die Wiederholung der Behandlung.

Probe Nr.	cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> mit Ausgangspyridin		cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> nach einer SeO <sub>2</sub> -Behandlung		cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> nach zweimal. SeO <sub>2</sub> -Behandlung	
	Zimmer-temp.	2 min 100 °C	Zimmer-temp.	2 min 100 °C	Zimmer-temp.	2 min 100 °C
I	1,05	1,05	0,17	0,32	0,08	0,22
II	1,05	1,05	0,16	0,33	0,06	0,19
III	1,35	1,35	0,18	0,32	0,09	0,22
IV	1,50	1,50	0,14	0,24	0,08	—

Tabelle 1

Bestimmung der entwickelten Methan-Menge unter Einwirkung von 0,5 cm<sup>3</sup> *Grignard*-Reagens<sup>13)</sup> auf 1 cm<sup>3</sup> getrocknetes Pyridin nach *H. Roth*<sup>1)</sup>

Im Verlauf unserer *Zerewitinoff*-Bestimmungen zeigten sich bei gleichen Proben an verschiedenen Tagen Schwankungen der ermittelten Methan-Werte. Es lag hier offensichtlich eine Beeinflussung durch den Wasserdampfgehalt der Luft vor. So betrug z. B. der Methan-Wert einer 1 cm<sup>3</sup>-Pyridin-Probe 0,16, 0,13, 0,13 an drei verschiedenen Tagen bei relativen Außenluftfeuchtigkeiten von 62, 59, 51 %, stieg jedoch auf 0,21 cm<sup>3</sup> bei einer solchen von 76 % an.

Das von uns nach der Selendioxyd-Methode gewonnene Pyridin wurde mit Hilfe der UR-Spektroskopie auf seinen

Gehalt an Methyl-Homologen untersucht<sup>14, 15)</sup>. Die starke Absorption der CH-Gruppen des aromatischen Ringes bei 3,3  $\mu$  überdeckte jedoch diejenige der CH<sub>3</sub>-Gruppen bei 3,45  $\mu$ , wie aus Bild 1 zu ersehen ist. Erst nachdem die Bande der aromatischen CH-Gruppen des Methylpyridins — von uns wurde als Beispiel hierfür 3-Picolin<sup>16)</sup> herangezogen — durch die entsprechende von reinstem nach der Perchlorat-Methode<sup>7)</sup> hergestelltem Pyridin im Doppelstrahlgerät kompensiert worden war, kam die dem aliphatischen Methyl zuzuordnende Absorption klar heraus.

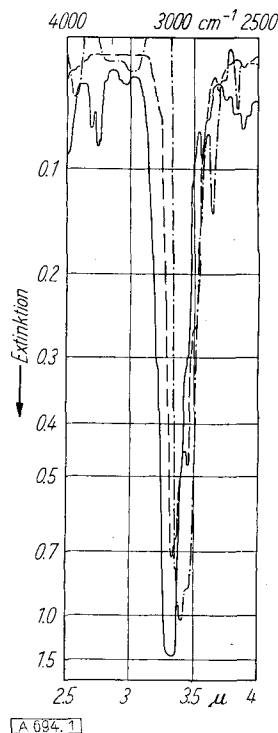


Bild 1  
UR-Absorption von Pyridin (—) und 3-Picolin (---) im Vergleich zu im Kompensationsverfahren gemessenem 3-Picolin (---) im Bereich von 2,5 bis 4,0  $\mu$

Auf diesem Wege konnten nun auch kleine Mengen an Methyl-Homologen in dem von uns verwendeten Pyridin festgestellt werden. Das noch nicht behandelte technische Ausgangsmaterial (Probe IV) ergibt noch eine deutliche Methylgruppen-Bande; in dem durch Selendioxyd-Oxydation gereinigten Pyridin ist jedoch keine Absorption bei 3,45  $\mu$  mehr zu sehen (Bild 2). Somit kann man das nach dieser Methode erhaltene Pyridin als frei von Methyl-Homologen bezeichnen.

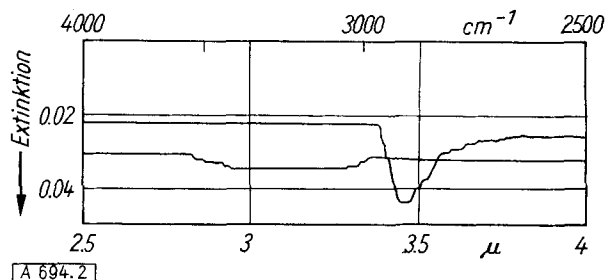


Bild 2

Vergleich der UR-Absorption im Bereich 2,5–4,0  $\mu$  von trockenem technischem Pyridin (obere Kurve) mit nach der Selendioxyd-Methode gereinigtem Pyridin (untere Kurve). Kompensationsmessung gegen Pyridin, das nach der Perchlorat-Methode von Homologen befreit worden war

Man kann in unserem Pyridin nach einer von *F. Feigl* und *N. Braile*<sup>17)</sup> angegebenen Methode kein Selen mehr nachweisen. Eine Menge von 2,5  $\gamma$ /g wäre noch nachweisbar gewesen.

Wir danken Herrn W. Lüttgens für die sorgfältigen *Zerewitinoff*-Bestimmungen.

Eingegangen am 2. November 1955 [A 694]

<sup>10)</sup> Die verwendeten Pyridin-Proben entstammten verschiedenen Lieferungen der Firma *Stoeter* u. *Vogel*, Hamburg.

<sup>11)</sup> Eine graphische Darstellung des Destillationsverlaufes in Abhängigkeit von dem durch UR-Spektromessung ermittelten Wassergehalt wurde bei *E. A. Coulson, J. L. Hales u. E. F. G. Herington*, J. chem. Soc. [London] 1951, 2125, angegeben.

<sup>12)</sup> Diesen Wert verdanken wir Dipl.-Chem. *A. Moroni*.

<sup>13)</sup> CH<sub>3</sub>MgJ in Isoamyläther der Fa. *Merck*, Darmstadt.

<sup>14)</sup> *A. B. Densham, D. J. Langston u. G. Gough*, J. Chem. Soc. [London] 1952, 2433.

<sup>15)</sup> Wir danken Dr. *W. Otting* für die Aufnahme der UR-Spektren.

<sup>16)</sup> Dieses 3-Picolin wurde nach der SeO<sub>2</sub>-Methode aus einem technischen Präparat hergestellt. 1 cm<sup>3</sup> ergab einen Methan-Wert von 0,18 cm<sup>3</sup> bei der nach *H. Roth* ausgeführten *Zerewitinoff*-Bestimmung.

<sup>17)</sup> *F. Feigl u. N. Braile*, Chemist-Analyst 32, 76 [1943].