

Als Säure können Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure verwendet werden. Die optimalen Bedingungen für die Holz-Hydrogenolyse in 0,7 % Phosphorsäure sind 160 bis 165 °C, 60–80 atm Wasserstoffdruck und 50–60 min Reaktionsdauer. Drastischere Bedingungen führen zum Abbau der Monosaccharide und zur Bildung von Anhydriden. So wird z. B. in 0,8 % Schwefelsäure bei 180 °C fast ausschließlich Sorbitan aus Cellulose erhalten. Aus den Reaktionsgemischen können die Abfallprodukte (Lignin) und der unveränderte Katalysator abfiltriert werden. Das Filtrat enthält nach der Behandlung mit Ionenaustauschern nur Pentite und Hexite, die beim Einengen im Vacuum auskristallisieren. Aus dem Filterrückstand wird der Katalysator nach Verseifung

des organischen Materials mit Alkalilauge als unlöslicher Rückstand vollständig zurückgewonnen.

Abbauende Hydrogenolyse von Hexiten und Pentiten in Gegenwart eines Nickelkatalysators bei pH = 10, 220–240 °C und einem Wasserstoffdruck von 160 atm liefert ein Gemisch aus Propylenglykol, Glycerin und Glykol neben geringen Mengen von Methanol, Äthanol, n-Propanol und Erythrit. Das Mengenverhältnis der Produkte hängt von den Bedingungen ab. So kann z. B. die Ausbeute von Glycerin bis auf 40 % gesteigert werden. Bei Wiederholung des Prozesses mit nicht umgesetzten Hexiten und Pentiten gelangt man zu Gesamtausbeuten von 60 % an Glycerin.

[VB 629]

Chemisches Kolloquium und GDCh-Ortsverband Hannover

am 21. Juni 1962

Substanzen mit extrem hoher Viscositäts-Druckabhängigkeit

E. Kuss, Hannover

Viscositätssmessungen bis 2000 at ergaben, daß die Viscosität niedermolekularer Substanzen bei diesem Druck 3- bis 7mal, die von Mineralölen aber 30- bis 20000 mal so groß ist wie bei Atmosphärendruck. Als mögliche Ursachen für das extreme Druckverhalten der Öle kommen zunächst die größeren Kettenlängen der Ölketten oder der komplizierte Gemischcharakter der Öle in Betracht.

Die erste Möglichkeit scheidet nach Untersuchungen an gradkettigen Paraffinen und anderen homologen Reihen aus. Mit wachsender Kettenlänge steigt zwar der Absolutwert der Viscosität, der Viscositäts-Druckkoeffizient ist jedoch (von den ersten Gliedern der Reihe abgesehen) unabhängig von der Kettenlänge. Es können so Substanzen verschiedener Viscosität aber gleichen Viscositäts-Druckverhaltens hergestellt werden.

Da Gemische, die unter Volumenkontraktion entstehen, zuweilen eine größere Viscosität besitzen als die Einzelbestandteile, könnte für das Viscositäts-Druckverhalten der Öle, die 30 bis 40 Bestandteile meist unbekannter Molekülstruktur enthalten, etwas Ähnliches vermutet werden. Die Frage wurde durch Untersuchungen an chemisch einheitlichen Substanzen bekannter Molekülstruktur geklärt.

1-Methoxyphenyl-1-phenyläthan weist bei 2000 at eine um den Faktor 28 größere Viscosität als bei Atmosphärendruck auf. Wird eine zweite Phenyläthyl-Gruppe in m-Stellung zur ersten eingefügt, so steigt der Viscositäts-Druckkoeffizient auf $5,75 \cdot 10^{-3}$ [at¹]. Dem entspricht eine Erhöhung der Viscosität durch 2000 at etwa um den Faktor 100000.

Die Ergebnisse können an Hand der Eyringschen Löchertheorie des flüssigen Zustandes verständlich gemacht werden. Die auffallend starke Temperaturabhängigkeit des Druckkoeffizienten wurde diskutiert und an Stuart-Modellen gezeigt, daß die von den Chemischen Werken Hüls zur Verfügung gestellte Substanz in einer Wannen- und in einer Sesselform vorliegen kann.

Es wurde versucht, die schon extreme Viscositäts-Druckabhängigkeit der beiden genannten Substanzen nach früher erarbeiteten Richtlinien weiter zu steigern. In einem Hochdruckautoklaven wurden die Phenyl-Gruppen zu Cyclohexyl-Ringen hydriert. Bei beiden Substanzen war der Druckkoeffizient nach Hydrierung erheblich vergrößert. 2,4-Bis(α -cyclohexyläthyl)-cyclohexylmethyläther besitzt bei 25 °C den Druckkoeffizienten $7,28 \cdot 10^{-3}$. Dem entspricht eine Erhöhung der Viscosität durch 2000 at auf das ca. Zweimillionenfache.

Auch wurde versucht, durch Äther-Spaltung die Methoxy-Gruppen durch die Hydroxy-Gruppen zu ersetzen. Beim 1-

Methoxyphenyl-1-phenyläthan konnte auch hierdurch eine wesentliche Steigerung des Viscositäts-Druckkoeffizienten erreicht werden; beim 2,4-Bis(α -phenyläthyl)-phenylmethyläther gelang es nicht, die Hydroxy-Verbindung in ausreichender Menge zu gewinnen.

Die Untersuchungen beweisen, daß durch Wahl der Kettenlänge und des Verzweigungsgrades chemisch einheitliche Substanzen bekannter Molekülstruktur mit beliebiger Viscosität und mit Viscositäts-Druckkoeffizienten hergestellt werden können, die nicht nur in das Gebiet der Mineralöle hineinkommen, sondern noch weit darüber hinausgehen. Derartige Substanzen dürften für die systematischen Untersuchungen technischer Probleme von besonderem Interesse sein.

Die Festkörperabsorptionsspektren einiger Aromaten/AlCl₃-Komplexe

H.-H. Perkampus, Hannover

Mit der Methode der Festkörperspektroskopie dünner Filme [I] wurden die Absorptionsspektren der Komplexe von AlCl₃ mit folgenden Aromaten untersucht: Benzol, Naphthalin, Anthracen, Tetracen und Pentacen. Die Darstellung dieser Komplexe gelang im festen Zustand durch Aufsublimieren von AlCl₃ auf einen Aromaten-Film, wobei die Bildung der in einer Diffusionsreaktion entstehenden Molekülverbindung zeitlich verfolgt werden konnte.

Die resultierenden Absorptionsspektren im UV und Sichtbaren zeigen starke Veränderungen gegenüber denen der reinen Aromaten und lassen erkennen, daß im Vergleich zu den normalen Komplexen, die hier vorliegende lokalisierte Wechselwirkung erhebliche Abweichungen von den bekannten Gesetzmäßigkeiten bedingt. So ist die Lage der MV-Bande nur bis Tetracen der Ionisierungsenergie des Donators proportional. Pentacen fällt stark heraus. Die Lage der MV-Bande ist von Benzol bis Anthracen zwar rotverschoben gegen die 1L_a -Bande des Aromaten, jedoch nimmt ihr Betrag in der gleichen Reihenfolge stark ab und geht ab Tetracen in eine Blauverschiebung über. Im Gegensatz zu den normalen E-D-A-Komplexen ist der Extinktionskoeffizient der MV-Bande bei den Aromaten/AlCl₃-Komplexen eine Zehnerpotenz größer. Bei Anthracen/AlCl₃ ergibt sich z. B. ein Wert von $\epsilon = 40000$. Diese hohe Intensität läßt sich durch die Annahme einer Ladungsresonanz deuten, durch die sich der positive Aromatenrumpf stabilisiert. Für die AlCl₃-Komplexe mit Benzol, Naphthalin und Anthracen dürfte daher die Lichtabsorption durch die Ladungsresonanz der Aromaten-Kationen bestimmt sein.

[VB 605]

[I] H.-H. Perkampus, Z. physikal. Chem., Neue Folge, 13, 278 (1957); Z. Elektrochem. 62, 1152 (1958).

Raumfahrtantriebe und Anwendungen

XIV. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Raketenforschung und Raumfahrt
20. bis 23. Juni 1962 in Braunschweig

H. Selzer („Über den Verbrennungsmechanismus in Composite-Festtreibstoffen“) berichtete über sehr ausführliche Messungen, die während des Abbrennens dünner Treibstoffscheiben angestellt wurden:

a) Bei einer Dicke dieser Scheiben von einigen Hundertstel Millimeter, betrug die Brenngeschwindigkeit bei Atmosphärendruck etwa $0,5 \cdot 1$ mm/sec. Bei 150 Atm lag sie bei 1 cm/sec.

b) Mit Schnellbild-Kameras konnte der Vorgang des Abbrennens festgehalten werden; es war zu sehen, daß der Verbrauch nicht nur auf Reaktionen an der Festkörper-Gas-Phasengrenze zurückzuführen ist, sondern, daß er auch durch Fortschleudern von festen Perchlorat-Teilchen mitbestimmt wird.

c) Die Strahlung dünner, in die Festtreibstoffmasse eingebetteter Metalldrähte gibt über die auftretenden Temperaturen Auskunft. Die höchsten Temperaturen (von Perchloratkristallen auf den Metalldrähten) lagen bei 1800°C . Bisher wurde angenommen, daß die Temperaturen 1000°C nicht überschreiten würden.

Litergoltriebwerke benutzen zwei Treibstoffkomponenten, von denen eine in fester Form vorliegt (z. B. Polyäthylen,

Polyisobutylen) während die andere in flüssiger Form (z. B. O_2) eingespritzt wird. A. Langemeyer wies darauf hin, daß durch Änderung der Einspritzgeschwindigkeit sich entsprechend die Brenngeschwindigkeit ändert und dadurch eine einfache Regelmöglichkeit gegeben ist. Die Brenngeschwindigkeit wird nicht nur durch die Gasreaktion, sondern unter anderem auch durch die Kontaktreaktion auf der Oberfläche des Brenners bestimmt; die Geschwindigkeit, mit der die feste Komponente dabei verbraucht wird, liegt zwischen 0,1 und 0,5 cm/sec. Für ein gleichmäßiges Abbrühen ist es wichtig, daß die Einspritzkomponente sehr fein zerstäubt wird.

G. W. Fust berichtete über das Verhalten von Materialien bei Bedingungen, wie sie in Raketenmotoren vorliegen. Die Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung der heißen Verbrennungsprodukte nimmt in der Reihenfolge: Quarz, Zirkon, Kohle-Wolle, Bornitrat-Zirkoncarbid, Zirkondiborid, Graphitpuder, „Graphittuch“ zu. Einige Muster des neuartigen „Graphite Cloth with Phenolic Impregnation“ sowie von „Fiber Glas“, das bei einer mit Stahl vergleichbaren Zugfestigkeit ein dreimal kleineres spezifisches Gewicht aufweist, wurden vorgezeigt.

Die von Mitarbeitern der Deutschen Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt gehaltenen Vorträge (etwa ein Drittel) haben gezeigt, daß in Deutschland im Rahmen der sehr geringen Mittel, die für derartige Untersuchungen zur Verfügung stehen, an der Entwicklung von Raumfahrtantrieben erfolgreich gearbeitet wird.

[VB 267]

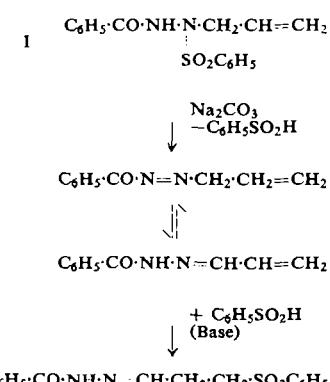
RUNDSCHEIN

Die Wasserstoff-Anreicherung in einigen Metallen bzw. Metalllegierungen bei der Elektrolyse untersuchten W. W. Kusnezow und W. A. Frolov. Sie bestimmten die Veränderung des elektrischen Widerstandes von Monell-Metall, Nickel sowie Chromnickel- und kohlenstoff-haltigen Stählen nach Wasserstoff-Anreicherung in Salzlösungen, Schwefelsäure, Orthophosphorsäure und in Säurelösungen (Zusätze von As, Se, Te). Die Geschwindigkeit der Widerstandsänderung und damit die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Anreicherung sind abhängig von der Art des Metalls, von der verwendeten Säure, von den Aktivatoren (As, Se, Te) und von den Bedingungen der Elektrolyse. Die Geschwindigkeit der elektrischen Widerstandsänderung nahm in der Reihenfolge $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ ab. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 20 und 95°C . Es wurde eine Abhängigkeit der Wasserstoff-Beladung von der Temperatur festgestellt. / J. priklad. Chim.; J. angew. Chem. (russ.) 35, 582 (1962) / -Bk. [Rd 263]

Über momentanes Zerbrechen von unter Spannung stehendem Polyäthylenterephthalat berichtet R. P. Sheldon. Nylon und Plexiglas® können plötzlich zerbrechen, wenn auf ein stark gebogenes und in einem Schraubstock eingespanntes Plättchen an der Stelle höchster Spannung ein Tropfen einer bestimmten Flüssigkeit aufgebracht wird. Nun wurde das Verhalten von Polyäthylenterephthalat unter gleichen Bedingungen untersucht. Ein kleiner Streifen dieses Polymeren, um einen Stab gebogen und in dieser Lage festgehalten, wird nach Betupfen mit Aceton undurchsichtig (opak) und bricht schließlich durch. Einige andere organische Lösungsmittel geben denselben Effekt, vor allem wenn die Löslichkeitsparameter dieser Flüssigkeiten innerhalb eines bestimmten kritischen Bereiches liegen. Erklärt wird die Erscheinung primär durch örtliche Kristallisation, eingeleitet durch die Solventien. Dies führt dann zu einer dichten Packung der Polymerketten an der Oberfläche des Streifens, wodurch zusätzlich zu den bereits durch das Biegen bestehenden Spannungen neue entstehen, die schließlich zum Bruch an der am stärksten beanspruchten Stelle führen. Je dicker der Streifen,

um so heftiger ist das Auseinanderbrechen. Es bleibt schwierig eine Erklärung für Polymere ohne Neigung zur Kristallisation zu finden. Bei den früheren Beobachtungen schloß man, daß die kohäsiven Kräfte in der Ebene der größten Zugspannungen unter der Einwirkung von Benetzungs- und Adsorptionsvorgängen schlagartig zusammenbrechen. / Nature (London) 194, 767 (1962) / - Do. [Rd 269]

Eine neue Umlagerungsreaktion fanden M. S. Newman und I. Ungar beim Erhitzen (2 min) einer Lösung von 2-Allyl-1-benzoyl-2-benzolsulfonylhhydrazid (I) mit Na_2CO_3 in Äthylenglycol auf 130°C . Sie erhielten statt der erwarteten N_2 -Entwicklung und eines Allylphenylketons eine Verbindung gleicher elementarer Zusammensetzung wie I, die jedoch den $\text{Fp} = 147\text{--}184^{\circ}\text{C}$ (I: $\text{Fp} = 104\text{--}105^{\circ}\text{C}$) hatte. Es handelt sich um II, das ein gelbes Dinitrophenylhydrazon, Nadeln vom $\text{Fp} 193\text{--}195^{\circ}\text{C}$ (Zers.) bildet. II ist auch aus Natriumbenzolsulfonat und Acroleinbenzhydrazon und Ansäuern des Hydrazons darstellbar. Folgender Reaktionsmechanismus wird angenommen:



/ J. org. Chem. 27, 1238 (1962) / --De.

[Rd 247]