

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 $5,75 \cdot 10^{-3}$ [at⁻¹]. 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/ AlCl_3 -Komplexe

H.-H. Perkampus, Hannover

Mit der Methode der Festkörperspektroskopie dünner Filme [I] wurden die Absorptionsspektren der Komplexe von AlCl_3 mit folgenden Aromaten untersucht: Benzol, Naphthalin, Anthracen, Tetracen und Pentacen. Die Darstellung dieser Komplexe gelang im festen Zustand durch Aufsublimieren von AlCl_3 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 $^1\text{L}_a$ -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/ AlCl_3 -Komplexen eine Zehnerpotenz größer. Bei Anthracen/ AlCl_3 ergibt sich z. B. ein Wert von $\epsilon = 40000$. Diese hohe Intensität läßt sich durch die Annahme einer Ladungresonanz deuten, durch die sich der positive Aromatenrumpf stabilisiert. Für die AlCl_3 -Komplexe mit Benzol, Naphthalin und Anthracen dürfte daher die Lichtabsorption durch die Ladungresonanz der Aromaten-Kationen bestimmt sein.

[VB 605]

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