

zur Platte gepreßt werden oder es können die fertigen Platten mit einer großen Zahl gefärbter, im Handel befindlicher Harze überzogen werden. Auf diese Weise können Platten mit der Farbe und den chemischen Eigenschaften derjenigen Masse hergestellt werden, die gerade als Oberflächenschicht verwendet wird. Die Ligninplatten lassen sich ausgezeichnet nageln und bohren und wie Metalle oder andere Preßstoffe bearbeiten. Sie sind ein zähes, ölfestes Material, das in dünnen Lagen äußerst biegsam ist. Seine Wasserfestigkeit reicht bis jetzt allerdings für viele Zwecke nicht aus und muß noch erheblich verbessert werden. Folgende Tabelle zeigt einige Eigenschaften dieses Produkts:

Dichte.....	1.36–1.40	Formdruck	70–140 kg/cm ²
Zugfestigkeit	560–1050 kg/cm ²	Formtemperatur	etwa 200°
Druckfestigkeit	1750–2450 kg/cm ²	Wasserannahme in 24 h ..	0,5–3%
Biegefestigkeit.....	770–1750 kg/cm ²		

Neben diesen Ligninplatten verdient die Herstellung plastischer Massen steigende Beachtung. Diese lassen sich nach den üblichen Verfahren wie Presseu und Spritzen verarbeiten oder können durch Zusätze, z. B. Formaldehyd, genau wie Phenolharze, zu denen man sie ihrer chemischen Natur

nach vielleicht rechnen kann, gehärtet werden. Obwohl sie wegen ihrer dunklen Farbe nicht für alle Zwecke verwendet werden können, werden sie sich wegen ihrer leichten Verarbeitbarkeit, ihrer guten mechanischen Eigenschaften und ihrer außerordentlichen Billigkeit sicherlich bald einführen.

Zur Frage der Wirtschaftlichkeit des Howard-Prozesses ist zu bemerken, daß er in Amerika zurzeit erheblichen Gewinn bringt, der sich vermutlich durch Steigerung der laufenden Produktion und durch Herstellung neuer Produkte noch erhöhen wird. Um in Deutschland eine Verarbeitung der Sulfitablaue nach diesem Verfahren zu ermöglichen, ist es vor allen Dingen notwendig, die Wasserfestigkeit der bisher dargestellten Ligninkunststoffe zu verbessern. Wenn dieses Ziel nach weiteren Versuchen erreicht ist, so werden diese billigen Ligninkunststoffe trotz der scharfen Konkurrenz durch die große Zahl unserer hochwertigen Kunststoffe einen genügend aufnahmefähigen Absatzmarkt finden. Damit wäre für unsere Sulfitzellstoffindustrie sicherlich ein bedeutender Fortschritt erzielt.

Eingeg. 3. August 1940. [A. 60.]

Die Lage des Acetessigester-Gleichgewichts in Kohlenwasserstoffgemischen

Von HEINZ FANDRE

Aus dem Allgemeinen Chemischen Universitätslaboratorium Göttingen

Durch die Untersuchungen von K. Meyer¹⁾ wissen wir, daß die Lage des Gleichgewichts zwischen der Keto- und der Enolform des Acetessigesters durch ein Lösungsmittel stark beeinflußt wird. So liegen im reinen Acetessigester 7,7 % Enolform vor, deren Menge sich beim Lösen in Wasser auf fast Null vermindert, in anderen Lösungsmitteln auf 12 (Äthylalkohol), 16,2 (Benzol) oder 46,4 % (Petroläther) ansteigt. Zweck der vorliegenden Untersuchung war, zu prüfen, ob diese Verschiebung des Gleichgewichts dazu verwendet werden kann, die Zusammensetzung eines qualitativ bekannten Gemisches von Lösungsmitteln quantitativ zu analysieren. In dem untersuchten Fall der Mischungen von Kohlenwasserstoffen schien nach den Zahlen der Literatur die Möglichkeit hierfür vorzuliegen, da die Unterschiede der Enolprozente z. B. in Benzol und Petroläther verhältnismäßig groß sind. Die Verschiebung des Gleichgewichts tautomerer Formen durch ein Lösungsmittel ist als eine Funktion der Löslichkeiten der einzelnen tautomerer Formen in dem Lösungsmittel erkannt worden [Van't Hoff, Dimroth²⁾]. So schließt sich diese Methode im Prinzip anderen zur Analyse von Kohlenwasserstoffmischungen benutzten an, wie etwa der Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur im „Anilinpunkt“³⁾.

Lage und Einstellung des Gleichgewichtes. In der Mischungsreihe Acetessigester-Lösungsmittel ist der Gleichgewichtszustand nicht konstant, sondern von der Gesamt-Konzentration an Acetessigester abhängig. In Abb. 1 ist diese Abhängigkeit der Enolprozente des vorhandenen Acetessigesters von seiner Konzentration dargestellt. Man sieht, daß mit wachsender Verdünnung ein Anstieg der Enolisierung erfolgt, ohne daß ein Grenzwert zu erkennen wäre. Zur Charakterisierung eines Lösungsmittels durch die Lage des Acetessigester-Gleichgewichts ist es daher notwendig, eine bestimmte Acetessigester-Konzentration festzulegen. Diese Konzentration muß so gewählt werden, daß einmal die Unterschiede für die einzelnen Lösungsmittel möglichst groß werden, daß zweitens völlige Lösung des Acetessigesters vorliegt und daß drittens eine für die analytische Bestimmung ausreichende Menge Acetessigester vorhanden ist. Aus diesen Überlegungen wurde für die Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen eine Konzentration von 8 Vol.-% Acetessigester zugrunde gelegt.

Die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, schwankt von Lösungsmittel zu Lösungsmittel sehr stark; in Benzol-Lösungen zieht sie sich über Tage hin. Diesem Nachteil für die analytische Bestimmung kann durch eine Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung abgeholfen

werden. Durch die Untersuchungen von Meyer und von Knorr⁴⁾ ist bekannt, daß die Einstellung des Gleichgewichts durch Säuren und durch Basen katalysiert wird. Bei der Suche nach einem geeigneten Katalysator wurde gefunden, daß feste, wasserfreie Soda diesen Zweck in einfachster Weise erfüllt. In Tab. 1 sind Beispiele für den Verlauf der Gleichgewichtseinstellung mit und ohne Zusatz von Katalysator angegeben.

Tabelle 1.

	nach	15 min	30 min	1 h	5 h	24 h	50 h	
Benzol: ohne Soda	12,6	14,2	15,2	16,5	—	—	—	% Enol
mit Soda	14,3	15,7	16,5	16,5	—	—	—	% Enol

	12,8	—	17,8	—	39,3	40,5	—	% Enol
Hexan: ohne Soda	31	—	40,5	—	40,5	—	—	% Enol

¹⁾ Ber. dtsc. Chem. Ges. 44, 1138 [1911].

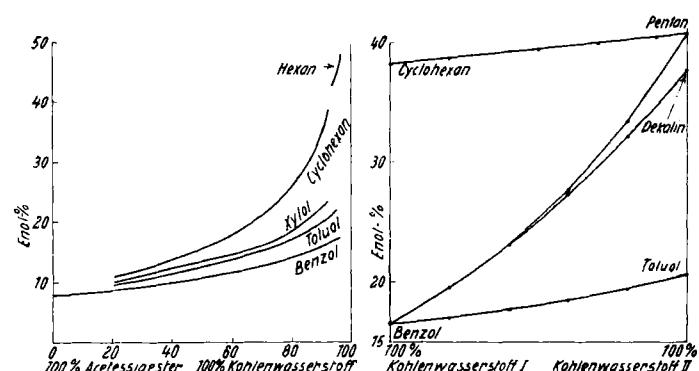


Abb. 1.

Abb. 2.

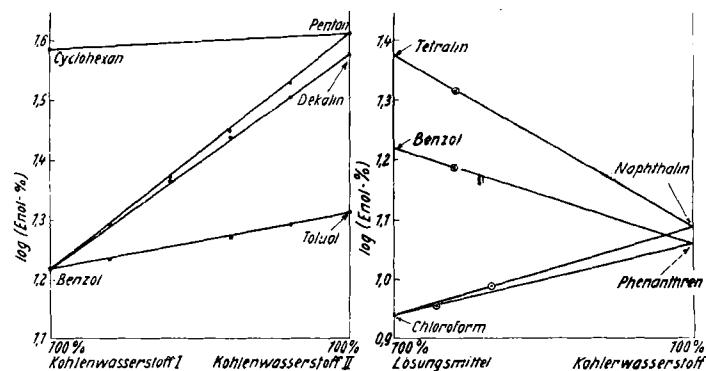


Abb. 3.

Abb. 4.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 380, 212 [1911]; Ber. dtsc. chem. Ges. 44, 2718 [1911].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 399, 91 [1913].

³⁾ Engler-Höfer: Das Erdöl; Holde: Kohlenwasserstoffe und Fette.

Nach diesen Erfahrungen wurde folgende Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Enolprozente eingehalten:

In einem 25 cm³-Meßkolben werden 2 cm³ Acetessigester mit dem zu untersuchenden Lösungsmittel bis zur Marke verdünnt und einige Körnchen wasserfreier Soda hinzugefügt. Nach 1–2 h gibt man 5 cm³ des Gemisches zu 50 cm³ auf –15° gekühlten Methylalkohol, fügt eine alkoholische Bromlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung hinzu und entfernt den Überschuß an Brom durch Zugabe einer alkoholischen β-Naphthollösung. Nach Zugabe von 10 cm³ einer 10%igen Kaliumjodidlösung wird auf dem Wasserbad auf 30° erwärmt und das ausgeschiedene Jod mit n₁₀ Thiosulfat titriert.

An einer Reihe von Kohlenwasserstoffen (Handelspräparate), die durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure und durch wiederholte fraktionierte Destillation über Natrium gereinigt waren, wurden die Enolprozente bestimmt. Sie finden sich zusammen mit den Dichten der benutzten Prä-

Tabelle 2.

	Enol-%	Dichte	Enol-%	Dichte
Pentan	40,7	0,629	Hexahydroxytol	38,4 0,782
Hexan	40,5	0,702	Dekalin	37,6 0,885
Heptan	40,3	0,789	Benzol	16,5 0,883
Isooctan	40,5	0,695	Toluol	20,6 0,882
Oktan	38,6	0,748	Xylo	23,4 0,868
Nonan	38,3	0,747	Äthylbenzol	21,0 0,868
Dimethyloctan	38,5	0,739	Mesitylen	25,1 0,867
Cyclopentan	39,6	0,751	Isopropylbenzol	23,5 0,862
Cyclohexan	38,4	0,783	Tetralin	23,6 0,973
Hexahydrotoluol	39,8	0,773		

parate in Tab. 2. Weiter wurde die Veränderung der Lage des Gleichgewichts in Mischungen von Kohlenwasserstoffen untersucht, immer unter Einhaltung der konstanten Acetessigesterkonzentration von 8 Vol.-%. Es wurden Mischungen zweier Paraffine, von Paraffin mit Hydroaromaten und Aromaten, von Hydroaromaten mit Aromaten und zweier Aromaten untersucht. In Abb. 2 sind die erhaltenen Werte der Enolprozente in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffmischung dargestellt. Einige Mischungen zeigen eine lineare Abhängigkeit, während bei anderen die Kurve deutlich zur Abscisse hin durchgebogen ist. Empirisch wurde gefunden, daß die Logarithmen der Enolprozente eine annähernd lineare Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung zeigen (Abb. 3). Die lineare Änderung der Logarithmen der Enolprozente mit der Zusammensetzung gestattet auch, durch Extrapolation zu Werten für feste Kohlenwasserstoffe zu kommen, die man in einem Lösungsmittel untersucht. Z. B. wurde Naphthalin in Tetralin und Chloroform, Phenanthren in Benzol und Chloroform gelöst und der Enolprozentwert dieser Lösungen bestimmt. Durch den Schnitt der Kurven findet man so Werte von 12,3 % für Naphthalin und von 11,4 % für Phenanthren (s. Abb. 4).

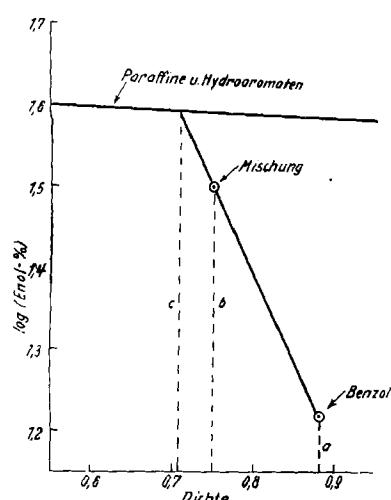


Abb. 5.

Bestimmung von Benzol im Gemisch mit Paraffinen und Hydroaromaten: Aus Tab. 2 geht hervor, daß die Enolprozentwerte für Paraffine und Hydroaromaten

in der gleichen Gegend liegen, während die Werte für Aromaten hiervon abweichen. In Abb. 5 sind in einem Diagramm die Logarithmen der Enolprozente gegen die Dichte aufgetragen. Die ausgezogene Linie stellt die Mittelwerte der Logarithmen der Enolprozente der Paraffine und Hydroaromaten dar, die aus verschiedenen Messungen bestimmt und errechnet wurden: für Dichte 0,6 : 1,600, Dichte 0,7 : 1,595, Dichte 0,8 : 1,590 und für Dichte 0,9 : 1,585. Falls ein Gemisch von Benzol mit beliebigen Paraffinen und Hydroaromaten vorliegt, kann man zu seiner Bestimmung folgendermaßen vorgehen. Man bestimmt die Dichte und den Enolprozentwert der Mischung und trägt den Punkt in das Diagramm ein. Durch Verbindung der Punkte für reines Benzol und die Mischung erhält man eine Linie, die die Gerade der Paraffine und Hydroaromaten schneidet. Der Schnittpunkt gibt Dichte und Logarithmus des Enolprozentwertes an, der der Mischung zukäme, wenn sie kein Benzol enthielte. In Abb. 5 bedeutet a den Logarithmus des Enolprozentwertes für Benzol, b den der Mischung und c den aus dem Schnittpunkt ermittelten. Es ergibt sich dann folgende Proportion, wenn X den Benzolgehalt in Vol.-% angibt:

$$\frac{X}{100} = \frac{c - b}{c - a}$$

Tabelle 3.

Gemisch mit	20	40	60	80	Vol.-% Benzol
Pentan	19,5	41,2	61,5	80,6	
Hexau.....	19,3	39,4	59,3	82,5	
Cyclopentau.....	18,8	38,5	59,3	79,5	
Dekalin	20,9	40,6	60,2	77,5	gefunden

In Tab. 3 sind einige Ergebnisse angeführt, die an Mischungen von Benzol mit reinen Paraffinen oder Hydroaromaten nach dieser Auswertung erhalten wurden. Eine Mischung, die zu gleichen Teilen Paraffin von Pentan bis Oktan, Cyclopentan, Cyclohexan und Hexahydrotoluol enthielt, wurde mit steigenden Benzolzusätzen versehen und die Enolprozente und Dichten

Tabelle 4.

Vol.-% Benzol	Dichte der Mischungen	% Enol	log (% Enol)	Vol.-% Benzol gef. mit c = 1,590	Vol.-% Benzol gef. mit c = 1,594
100	0,888	16,5	1,217	—	—
90	0,865	18,0	1,255	90,0	90,4
80	0,850	19,25	1,284	83,2	82,6
70	0,832	21,5	1,332	70,4	69,7
60	0,815	23,55	1,372	59,7	59,2
50	0,800	25,6	1,408	50,1	49,6
40	0,783	27,15	1,442	41,1	40,5
30	0,765	30,45	1,484	29,9	29,3
20	0,750	33,25	1,522	19,7	19,2
10	0,735	36,35	1,560	9,6	9,1
0	0,719	39,45	1,596	—	—
Aus der Kurve für d =	0,72		1,594	—	—

der Mischung bestimmt. Die in Tab. 4 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß die Benzolbestimmung mit einer für manche Zwecke ausreichenden Genauigkeit durchgeführt werden kann. Analog lassen sich Mischungen anderer Aromaten mit Paraffinen und Hydroaromaten untersuchen.

Im Prinzip ist damit erwiesen, daß die Verschiebung des Gleichgewichts tautomerer Substanzen durch Lösungsmittel zu deren quantitativer Analyse benutzt werden kann. Es kam in erster Linie darauf an, diese Möglichkeit zu prüfen und auf ihre Anwendung zur Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen hinzuweisen. Die Nachteile der Methode liegen in der etwas komplizierten Bestimmungsmethode, die weiterhin die Anwendung auf solche Kohlenwasserstoffmischungen beschränkt, die keine ungesättigten Anteile enthalten, da diese selbst mit Brom reagieren und so die Titration unmöglich machen. Beide Nachteile werden sich vielleicht durch die refraktometrische Messung des Enolisierungsgrades umgehen lassen. Für die Deutung refraktometrischer Befunde geben die mitgeteilten Ergebnisse die notwendigen Unterlagen.

Die Untersuchung wurde 1937 auf Anregung von Herrn Dr. Leittré mit Unterstützung des Amts für Deutsche Roh- und Werkstoffe ausgeführt.

Eingeg. 30. April 1940. [A. 60.]