

# Die Mischungen von Chlorex mit n-Okтан und 2,2,4-Trimethylpentan.

(Binäre flüssige Mischungen XI.)

Von

H. Tschamler, F. Wettig und E. Richter.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. Febr. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Febr. 1949.)

*Chlorex* kann nicht nur, wie bereits bekannt, als selektives Lösungsmittel zur Trennung der Gruppe: Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffe von den Benzolkohlenwasserstoffen oder von Olefinen verwendet werden, sondern auch, wie bereits *W. Trautvetter* (Dissertation Wien, 1941) gezeigt hat, für die Trennung der Paraffine von den Naphthenen. Über die *Chlorex*—Naphthensysteme haben wir in Arbeit II<sup>1</sup> und V<sup>2</sup> berichtet. In dieser Arbeit soll nun das Lösungsverhalten typischer *Chlorex*—Paraffinsysteme, gleichzeitig auch der Einfluß der Kettenverzweigung studiert werden. Diese Systeme bieten auch die interessante Möglichkeit, bei 20° C — das heißt bei eben noch *vollständiger* gegenseitiger Löslichkeit — das Verhalten der Mischungen unmittelbar oberhalb der KLT [diese liegen nach *W. Trautvetter* für n-Heptan bei 15,5°, für i-Okтан (2,2,4-Trimethylpentan) bei 17,5° und für n-Okтан bei 19,1° C] zu übersehen. Aus diesem besonderen Grunde wurde auch die Temperaturabhängigkeit der Volumeffekte, der molekularen Oberflächenspannungen und Viskositäten bestimmt.

## I. Meßmethodik.

$\Delta H$  und  $c_p$  wurden mit dem in Arbeit X<sup>3</sup> beschriebenen Mischungs-kalorimeter für kleine Mengen gemessen.

<sup>1</sup> *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 223 (1948).

<sup>2</sup> *H. Tschamler* und *R. Reiberger*, Mh. Chem. **79**, 394 (1948).

<sup>3</sup> *H. Tschamler* und *E. Richter*, Mh. Chem. **80**, 510 (1949).

<sup>4</sup> *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 162 (1948).

Die Messungen der Dichten, Brechungszahlen, Dielektrizitätskonstanten, Oberflächenspannungen, Viskositäten und die Aufnahme der Abkühlungskurven erfolgten, wie in Arbeit I<sup>4</sup> und V<sup>2</sup> ausführlich beschrieben.

## II. Reinigung und physikalische Konstanten der verwendeten Reinstoffe.

*Chlorex*: Die Reinigung erfolgte wie in Arbeit I<sup>4</sup> (physikalische Konstanten siehe Tabelle 1).

*n*-Oktan und *i*-Oktan: Die Kw. wurden über Na getrocknet und in einer 20-cm-Kolonnen mit *Greiner-Friedrichs* Füllkörpern fraktioniert destilliert (physikalische Konstanten siehe Tabelle 1).

Wie bei allen von uns verwendeten Stoffen wurde der horizontale Verlauf der Erstarrungskurve [vgl. *H. Tschamler*, *Mh. Chem.* 78, 303 (1948)] als Reinheitskriterium verwendet.

Tabelle 1. Die physikalischen Konstanten der Reinstoffe.

	Chlorex	n-Oktan	i-Oktan
Mol.-Gew. ....	142,98	114,22	114,22
Sdp. ....	178,6°	125,9°	99,4° C
Schmp. ....	-46,7°	-56,8°	-107,0° C
$c_p^{25}$ .....	0,387	0,536	0,485 cal/g
$d_{20}^{20}$ .....	1,2198	0,7026	0,6917
$d^{35}$ .....	1,2026	0,6909	0,6795
$d^{50}$ .....	1,1850	0,6786	0,6669
$n_D^{20}$ .....	1,45743	1,39763	1,39150
$\varepsilon^{20}$ ( $\lambda = 300$ m)	20,47	1,93	1,91
$\gamma^{20}$ .....	37,71	21,96	18,80 dyn/cm
$\gamma^{35}$ .....	36,14	20,41	17,59
$\gamma^{50}$ .....	34,12	18,91	—
$\eta^{20}$ .....	2,369	0,539	0,497 cP.
$\eta^{35}$ .....	1,729	0,450	0,418
$\eta^{50}$ .....	1,329	0,379	0,354

## III. Versuchsergebnisse und deren Deutung.

Aus Platzersparungsgründen wird bezüglich der einzelnen Versuchsergebnisse auf die Dissertationen von *F. Wettig* (Wien, 1949) und *E. Richter* (Wien, 1949) verwiesen, die im I. Chemischen Universitätslaboratorium und in der Bibliothek der Österr. Akademie der Wissenschaften einzusehen sind.

### a) Die Mischungswärmen.

#### 1. *Chlorex*—*n*-Paraffine.

Vorläufige Messungen der Mischungswärmen der Systeme aus *Chlorex* mit *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Oktan bei 20° C wurden bereits von *E. Schramke*<sup>5</sup> durchgeführt. Wir haben für die Systeme *Chlorex*—*n*-Heptan

<sup>5</sup> Diplomarbeit, Wien, 1941.

und n-Oktan  $\Delta H$  bei 25° C gemessen, wobei wir die Meßpunkte für die jeweils verdünnten Lösungen besonders dicht legten.

Abb. 1 enthält die Meßpunkte, Tabelle 2 die für runde Molenbrüche  $x_{\text{Chl}}$  aus Abb. 1 entnommenen  $\Delta H$ -Werte.

Tabelle 2. Die Mischungswärmen  $\Delta H$  der untersuchten Systeme bei 25° C.

Chlorex mit	Molenbruch $x_{\text{Chlorex}}$								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
n-Heptan . . . .	225	370	473	—	—	—	438	347	205
n-Oktan . . . . .	243	395	495	—	—	—	470	378	220
i-Oktan . . . . .	210	350	440	477	482	455	406	320	190

Im gesamten von uns untersuchten Konzentrationsbereich ist die Mischungswärme des n-Oktansystems stärker *endotherm* als die des n-Heptansystems (im Mittel um 7%). Daß die  $\Delta H$ -Kurven im mittleren

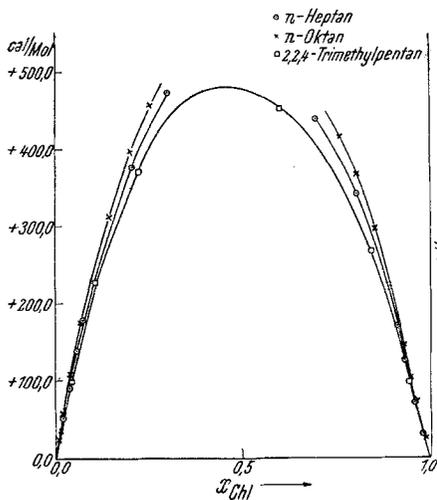


Abb. 1. Die Mischungswärmen der untersuchten Systeme bei 25° C.

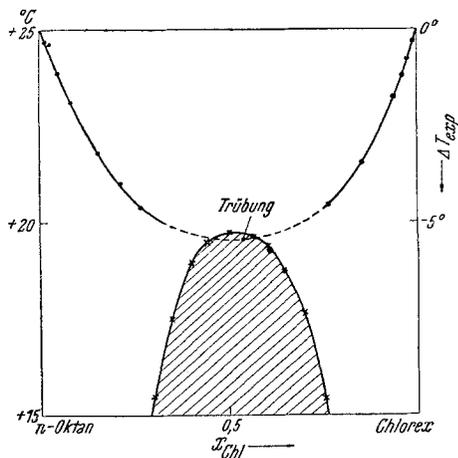


Abb. 2.  $\Delta T_{\text{exp}}$  der Mischungswärmen des Chlorex-n-Oktansystems bei 25° C und Entmischungskurve desselben Systems.

Konzentrationsbereich nicht aufgenommen wurden, hat beim n-Heptansystem seine Ursache darin, daß  $\Delta T_{\text{exp}}$  größer als der Meßbereich unseres Beckmann-Thermometers war, und beim n-Oktansystem in der durch die starke Abkühlung bedingten Unterschreitung der KLT (Trübung der Mischung!), wie dies aus Abb. 2 eindeutig hervorgeht.

2. *Chlorex—i-Oktan.*

Das i-Oktan besitzt wegen seiner Verzweigungen ein wesentlich kompakteres Molekül als das isomere n-Oktan. Auch *Chlorex* dürfte eine im Vergleich zu einer normalen Kette kompaktere Molekülgestalt besitzen (vgl. Arbeit V<sup>2</sup>, S. 397 und 402). Vielleicht ist deshalb  $\Delta H$  für *Chlorex—i-Oktan* weniger endotherm als für *Chlorex—n-Oktan* (im Mittel um 15% geringer).

b) Die Molwärmern der Mischungen<sup>†</sup> und die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmern.

Tabelle 3. Die spezifischen Wärmern  $c_p^{25}$  der untersuchten Systeme.

Chlorex mit	Molenbruch $x_{\text{Chlorex}}$										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
n-Heptan . .	0,522	0,500	0,482	0,466	—	—	—	0,415	0,404	0,395	0,387
n-Oktan . . .	0,536	0,516	0,497	0,480	—	—	—	0,429	0,416	0,406	0,391
i-Oktan . . .	0,485	0,469	0,452	0,437	0,423	0,411	0,402	0,399	0,392	0,388	0,387

Sämtliche  $\Delta C_p$ -Werte der n-Paraffinsysteme sind *negativ*, und zwar beim n-Heptansystem bis zu  $-1,3\%$  und beim n-Oktansystem bis zu  $-1,8\%$  (geschätzt für  $x_{\text{Okt}}$   $\approx 0,5$ ) vom additiv berechneten  $C_p$ , was eine weitere *Zunahme* des endothermen  $\Delta H$ -Wertes mit *fallender* Temperatur bedingt, völlig im Einklang mit der 6 bis  $10^\circ$  unterhalb  $25^\circ\text{C}$  liegenden KLT dieser Systeme.

Beim i-Oktansystem ist  $\Delta C_p$  noch viel stärker *negativ* ( $\Delta C_{p(\text{max})} \approx -4,5\%$ ). Der bei  $25^\circ\text{C}$  im Vergleich zu den n-Paraffinsystemen schwächer endotherme Charakter wird also offenbar durch die größere Temperaturabhängigkeit von  $\Delta H$  ausgeglichen, so daß die KLT aller drei Systeme einander sehr nahe liegen.

c) Die Volumeffekte der Mischungen.

1. *Chlorex—n-Oktan.*

Nach Abb. 3 tritt hier bei  $20^\circ\text{C}$  (also eben noch im homogenen Mischungsgebiet!) eine gerade noch meßbare, sehr schwache *Dilatation* auf, die bis  $35^\circ$  noch fast ebenso schwach bleibt, bei  $50^\circ$  aber bereits stark ausgeprägt ist.

2. *Chlorex—i-Oktan.*

Überraschenderweise finden wir bei diesem System — trotz der hohen endothermen Mischungswärme — eine *Volumskontraktion*. Diese ist aber wiederum bei  $20^\circ$  (also noch sehr nahe der KLT) sehr gering, ebenso noch bei  $35^\circ$ , wird aber mit steigender Temperatur bemerkenswert groß (siehe Abb. 3).

Diese Befunde haben den gemeinsamen Zug, daß der Absolutwert von  $\Delta V$  zwischen  $50$  und  $35^\circ$  stark abnimmt, bei weiterer Annäherung

an die KLT aber fast konstant bleibt. Eine Andeutung von anomalem Verhalten der Größe  $\Delta V$  nahe der KLT wurde schon früher (Arbeit II<sup>6</sup>, S. 228) beim Vergleich der Systeme von *Chlorex* mit Cyclohexan und Methylcyclohexan bemerkt. Auf Anomalien des  $\Delta V$  nahe der KLT deuten auch die Dichtemessungen von *J. Wellm*<sup>6</sup> am System Anilin—Cyclohexan hin, die für 32° C (KLT: 30,5° C) und für 60° C einen vollständig verschiedenen Kurventypus des  $\Delta V$  als  $f(x)$  zeigen. Da Messungen von  $\Delta V$  für die homogenen Gebiete unterhalb der KLT unseres Wissens nicht vorliegen, ist zur Zeit eine Diskussion dieser eigenartigen

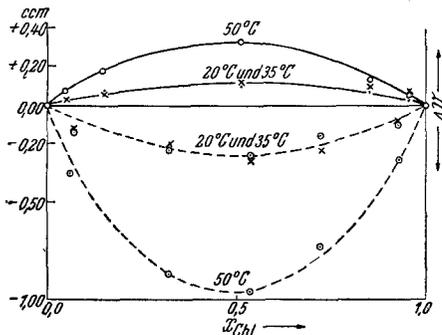


Abb. 3.  $\Delta V$ -Werte der Systeme *Chlorex*—n-Octan (—) und *Chlorex*—i-Octan (---) bei 20°, 35° und 50° C.

Verhältnisse noch nicht möglich. Ganz allgemein scheint  $\Delta V$  und sein Temperaturgang, insbesondere nahe der KLT, für das Studium der inneren Struktur von Lösungen aufschlußreicher sein zu können, als man es gemeinhin annimmt.

d) Die Molrefraktionen der Mischungen.

Bei beiden Systemen sind die Molrefraktionen streng *additiv*. Mit Hilfe der bekannten Abhängigkeit der Refraktionsäquivalente von  $\lambda$  und ihrer Grenzwerte für  $\lambda \rightarrow \infty$  haben wir die Meßgrößen  $R_D^{20}$  von *Chlorex* auf  $R_\infty^{20}$  korrigiert, um damit die Elektronenpolarisation  $P_{E(\text{ChI})}$  für die folgende Abschätzung des Dipolmomentes von *Chlorex* zu erhalten. Es ergaben sich  $P_{E(\text{ChI})} = 31,21$  ccm (in n-Octan) und 31,03 ccm (in i-Octan).

e) Die Molpolarisationen der Mischungen und das Dipolmoment von *Chlorex*.

Tabelle 4. DK bei 20° C des Systems *Chlorex*—n-Octan.

$x_{\text{ChI}}$	$\epsilon (\lambda = 300 \text{ m})$
0,000	1,93
0,048	2,15
0,146	2,71
0,511	6,41
0,851	14,79
0,952	18,50
1,000	20,48

Tabelle 5. DK bei 20° C des Systems *Chlorex*—i-Octan.

$x_{\text{ChI}}$	$\epsilon (\lambda = 300 \text{ m})$
0,000	1,91
0,069	2,26
0,320	4,16
0,535	7,02
0,723	11,23
0,927	17,25
1,000	20,45

<sup>6</sup> Z. physik. Chem., Abt. B 28, 121 (1935).

Die Molpolarisationskurven der beiden untersuchten Systeme sind *überadditiv*.

Da n-Oktan und i-Oktan dipollose Flüssigkeiten sind, kann man 1. aus den  $P_{\text{Chl}}$ - $x$ -Kurven auf den Zustand der gelösten *Chlorex*-Moleküle schließen und 2. aus dem Grenzwert  $P_{\text{Chl}}$  für  $x_{\text{Chl}} \rightarrow 0$  das Dipolmoment des *Chlorex*-Einzelmoleküls abschätzen.

Ad 1. Abb. 4 zeigt, daß  $P_{\text{Chl}}$  mit wachsendem  $x_{\text{Chl}}$  abnimmt, was auf eine Dipolassoziation mit teilweiser Kompensation der Einzelmomente

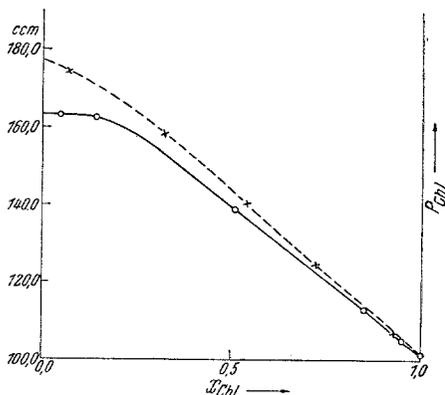


Abb. 4.  $P_{\text{Chl}}$ -Werte bei 20° C in n-Oktan und in i-Oktan.

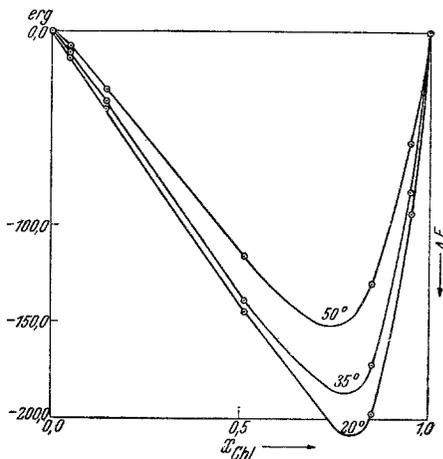


Abb. 5.  $\Delta E$ -Werte des Systems Chlorex—n-Oktan 20°, 35° und 50° C.

hindeutet. Der Verlauf der  $P_{\text{Chl}}$ -Kurve in n-Oktan und auch der Grenzwert  $P_{\text{Chl}} = 163$  cm für  $x_{\text{Chl}} \rightarrow 0$  sind ähnlich wie die bereits in anderen, hauptsächlich in gesättigten dipollosen Lösungsmitteln gefundenen (vgl. Arbeit V<sup>2</sup>, S. 401). In i-Oktan ist der Grenzwert wesentlich höher und nähert sich mit 177 cm mehr den Werten in Benzol (180 cm), bzw. Styrol (175 cm).

Ad 2. In der Gleichung

$$x_{\text{Chl}} \rightarrow 0 P_{\text{Chl}} = P_E + P_A + P_O$$

sind, wenn für  $P_A$  in grober Näherung 15% von  $P_E$  genommen wird, alle Werte außer  $P_O$  bekannt, so daß aus  $P_O$  für das Dipolmoment des *Chlorex*-Einzelmoleküls bei 20° C folgende Werte abgeschätzt werden können:

Lösungsmittel	$\mu$ (Debye)
n-Oktan .....	2,47
i-Oktan .....	2,60

Für diese Werte gilt das gleiche wie das oben für die Grenzwerte  $(P_{\text{Chl}})_{x \rightarrow 0}$  Gesagte.

f) Die molekularen Oberflächenspannungen der Mischungen.

Bezüglich der Größen  $E$  und  $\Delta E$  vgl. Arbeit V<sup>2</sup>, S. 401 bis 405. Die  $E$ -Werte der Reinstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur betragen:

Reinstoff	20°C	35°C	50°C
Chlorex . . . . .	902,6	873,8	833,3 erg
n-Oktan . . . . .	654,5	613,9	576,5
i-Oktan . . . . .	565,8	536,0	

Abb. 5 zeigt die — entsprechend dem stark endothermen Verhalten — ungewöhnlich großen negativen  $\Delta E$ -Werte; das für 20° C ermittelte

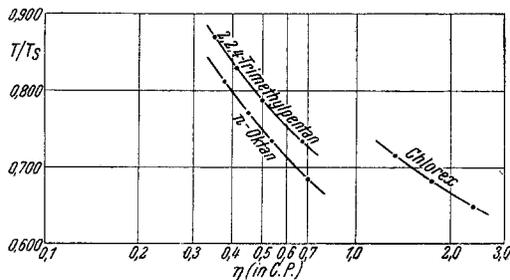


Abb. 6. Spezifische Viskositätskurven der Reinstoffe.

$\Delta E_{\max} \simeq -24,2\%$  bei  $x_{\text{Chl}} = 0,800$  dürfte einen Maximalwert für dieses System darstellen. Mit steigender Temperatur wird die gegenseitige Löslichkeit besser, dementsprechend werden auch die  $\Delta E_{\max}$ -Werte geringer (35°:  $-23,1\%$  bei  $x_{\text{Chl}} \simeq 0,780$  und bei 50°:  $-19,2\%$  bei  $x_{\text{Chl}} \simeq 0,740$ ), wie dies Abb. 5 sehr anschaulich wiedergibt.

Einen auch in seiner Größenordnung ähnlichen Verlauf der  $\Delta E$ -Kurven finden wir beim System *Chlorex*—i-Oktan.

g) Die Viskosität der Reinstoffe und der Mischungen.

Die *Nissanschen* spezifischen Viskositätskurven (VK) der Reinstoffe in Abb. 6 (vgl. Abb. 5 in Arbeit V<sup>2</sup>, S. 407) zeigen, daß i-Oktan und *Chlorex* in den *Neigungen* der VK, die für die Molekülgestalt charakteristisch sind, sich wesentlich ähnlicher sind als n-Oktan und *Chlorex*. Dies kann für die bessere Mischbarkeit (niedrigere KLT) des *Chlorex* mit i-Oktan von Bedeutung sein.

Eine Auswertung der  $\eta$ - $x$ -Kurven der Mischungen nach *Nissan* wird erst möglich sein, wenn die  $T_s$ -Werte der einzelnen Mischungen gemessen sind. Vorerst stellen wir nur fest, daß der Krümmungsgrad der logarithmischen Viskositätskurven keine Besonderheiten zeigt, das heißt, nahe bei der KLT ist  $\Delta \lg \eta$  praktisch ebenso groß wie bei 50°.

h) Die Zustandsdiagramme.

Wir wollen vorausschicken, daß eine Kristallisation in den *Chlorex*-

reichen Mischungen — wie in reinem *Chlorex* — nur durch Impfung zu erzwingen war.

Als „Entmischungspunkte“ wurden jene Temperaturen festgehalten, bei denen die gesamten Mischungen bei starker Durchrührung gleichmäßig getrübt bleiben.

1. *Chlorex*—*n*-Oktan.

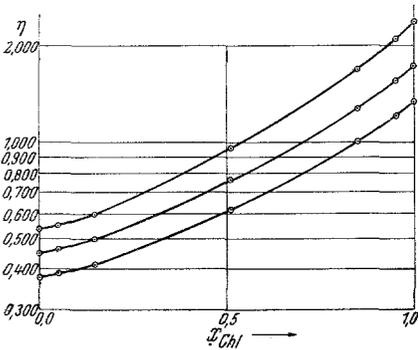


Abb. 7.  $\lg \eta$ - $x$ -Kurven des Systems *Chlorex*—*n*-Oktan bei 20°, 35° und 50° C.

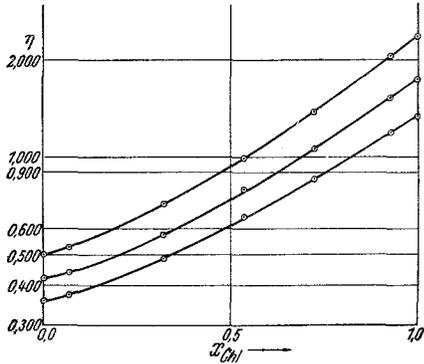


Abb. 8.  $\lg \eta$ - $x$ -Kurven des Systems *Chlorex*—*i*-Oktan bei 20°, 35° und 50° C.

Tabelle 6. Das Zustandsdiagramm des Systems *Chlorex*—*n*-Oktan.

$x_{\text{ChI}}$	Erstarrungs-	Eutektikum	Entmischungs-
	punkt		punkt
°C			
0,000	— 57,1	—	—
0,011	— 57,3	— 57,5	—
0,020	— 54,5	— 57,5	—
0,023	—	— 57,5	—
0,027	—	—	— 45,6
0,034	—	—	— 40,6
0,048	—	—	— 31,6
0,070	— 48,7	—	— 22,2
0,098	— 49,1	—	— 13,1
0,134	—	—	— 2,3
0,272	—	—	13,9
0,352	—	—	17,7
0,511	—	—	19,7
0,665	—	—	18,6
0,769	—	—	14,3
0,851	—	—	3,4
0,912	— 48,6	—	— 10,4
0,935	— 48,6	—	— 21,6
0,952	— 48,3	—	— 30,1
0,979	— 48,2	—	—
0,987	— 47,7	—	—
1,000	— 47,0	—	—

Wie Abb. 9 zeigt, weist das Zustandsdiagramm zwischen  $+19,7^\circ$  und  $-48,6^\circ$  eine fast über den gesamten Konzentrationsbereich laufende Zone beschränkter Mischbarkeit auf. Die KLT liegt bei  $19,7^\circ\text{ C}$  (*W. Trautvetter* fand:  $19,1^\circ\text{ C}$ ). Das Eutektikum liegt bei  $-57,5^\circ\text{ C}$  und  $x_{\text{Chl}} \approx 0,017$ , der Dreiphasenpunkt  $(\text{Chl})_{\text{fest}}$  mit den zwei flüssigen Phasen bei  $-48,6^\circ\text{ C}$  und  $x_{\text{Chl}} \approx 0,972$ .

Aus den Grenztangenten der Erstarrungskurven lassen sich

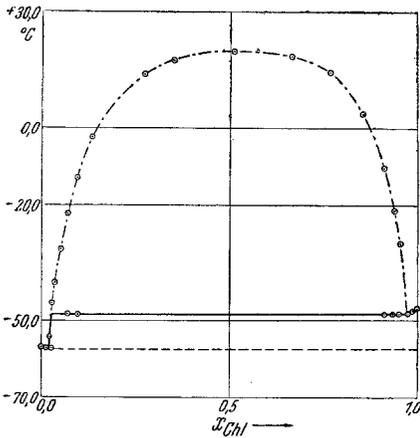


Abb. 9. Das Zustandsdiagramm Chlorex—n-Octan.

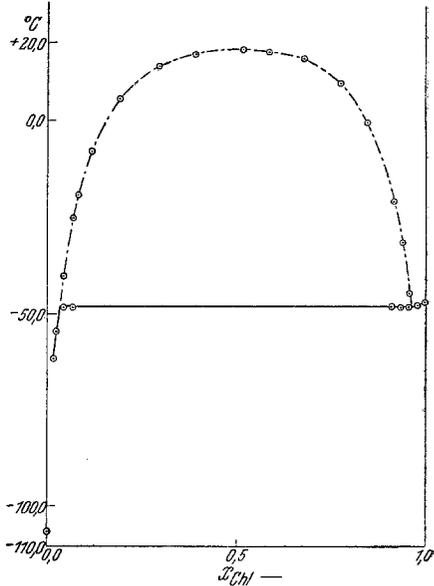


Abb. 10. Das Zustandsdiagramm Chlorex—i-Octan.

die molaren Gefrierpunktserniedrigungen  $E_0''$  und daraus die molaren Schmelzwärmen  $L_F$  der Reinstoffe berechnen:

Reinstoff	$T_F$ ( $^\circ\text{K}$ )	$E_0''$	$L_F$ (cal/Mol)
Chlorex.....	226,2	7,5	1940
n-Octan.....	216,1	2,1	5140

Der für *Chlorex* errechnete  $L_F$ -Wert stimmt mit den bereits von uns gefundenen sehr gut überein (vgl. Arbeit I, II und III) und auch  $L_F$  des n-Octans paßt gut zu den bekannten Literaturwerten (4900 bis 5100 cal).

### 2. Chlorex—i-Octan.

Das Diagramm ähnelt sehr dem des n-Octansystems;<sup>2</sup> die KLT liegt bei  $+18,2^\circ\text{ C}$  (*W. Trautvetter* fand:  $17,5^\circ\text{ C}$ ), also um  $1,5^\circ$  tiefer als beim n-Octansystem. Das Eutektikum konnte wegen seiner zu geringen

Entfernung vom Schmelzpunkt des reinen i-Oktans nicht mehr aufgenommen werden.

Für die Schmelzwärme des *Chlorex* berechnen wir:

$$L_F \simeq 2200 \text{ cal/Mol.}$$

Die beiden Zustandsdiagramme erlauben eine umfassende theoretische Auswertung, über die demnächst berichtet werden wird.

Tabelle 7. Das Zustandsdiagramm des Systems Chlorex—i-Oktan.

$x_{\text{Chl}}$	Erstarrungs-	Entmischungspunkt
	punkt	
°C		
0,000	— 107,0	—
0,012	— 61,7	—
0,023	— 54,3	—
0,040	— 48,0	— 40,8
0,066	— 48,1	— 25,5
0,079	—	— 19,4
0,117	—	— 8,0
0,190	—	5,6
0,294	—	14,2
0,392	—	17,1
0,513	—	18,2
0,585	—	17,8
0,679	—	16,2
0,779	—	9,8
0,849	—	— 0,5
0,916	— 47,9	— 20,9
0,938	— 48,0	— 31,4
0,959	— 48,0	— 44,8
0,980	— 47,8	—
1,000	— 46,9	—

#### Zusammenfassung.

1. Die Mischungswärmen der Systeme *Chlorex*—n-Oktan und *Chlorex*—i-Oktan (2,2,4-Trimethylpentan) sind bei 25° C sehr stark *endotherm* (495, bzw. 440 cal/Mol Mischung bei  $x_{\text{Chl}} = 0,300$ ) und besitzen einen *negativen* Temperaturkoeffizienten.

2. Das System *Chlorex*—n-Oktan zeigt bei 20° C — das heißt bei eben noch vollständiger gegenseitiger Löslichkeit — eine kleine *Volumsdilatation*, die sich mit steigender Temperatur (35°) vorerst nur wenig ändert, dann aber (50°) deutlich ausgeprägt ist. Das System *Chlorex*—i-Oktan weist bei 20° C — also noch sehr nahe der KLT — eine geringfügige *Volumskontraktion* auf, die bei 35° noch ebenso gering ist, dann aber (50°) bemerkenswert groß wird.

3. Das Dipolmoment des *Chlorex*-Einzelmoleküls errechnet sich bei 20° C zu 2,47 (*Debye*) in n-Oktan und 2,60 (*Debye*) in i-Oktan.

4. Die Zustandsdiagramme beider Systeme sind sehr ähnlich und zeigen tiefe, fast über den gesamten Konzentrationsbereich laufende Zonen beschränkter Mischbarkeit. Die KLT des *Chlorex*-n-Oktansystems liegt bei + 19,7° C, die des i-Oktansystems bei + 18,2° C. Für die Schmelzwärme von *Chlorex* finden wir als Mittelwert 2070 cal/Mol.

Herrn Prof. *L. Ebert* haben wir für wertvolle Ratschläge zur Abfassung dieser Arbeit zu danken.

## Formaldehyd als Produkt der kalkalkalischen Spaltung von Ligninsulfosäure.

(Kurze Mitteilung.)

Von

Th. Kleinert.

Aus der Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik A.-G., Lenzing, O.-Ö.

(Eingelangt am 23. Juni 1949. Vorzulegen in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichtet *K. Kratzl*,<sup>1</sup> daß bei der alkalischen Hydrolyse von Ligninsulfosäure als Spaltprodukt Formaldehyd gefunden wurde, nachdem bereits in einer früheren Arbeit<sup>2</sup> von dem gleichen Autor als Hydrolysenprodukte Acetaldehyd und Vanillin nachgewiesen worden waren.

Im folgenden sollen in Kürze Beobachtungen mitgeteilt werden, die bei einer Nacharbeitung<sup>3</sup> der Wärme-Druckfällung von Sulfitablaugen mittels Ätzkalk gemäß der altbekannten Arbeitsweise von *Drewsen*<sup>4</sup> gemacht worden sind. Bei diesem Verfahren werden Sulfitablaugen mit überschüssigem Ätzkalk versetzt und einer Druckerhitzung auf Temperaturen über 100° C unterzogen. Die Ausfällung der Lignin-substanzen erfolgt in Form unlöslicher Kalkverbindungen<sup>5</sup> unter gleichzeitiger partieller Abspaltung von gebundener schwefeliger Säure, die sich dann als Calciummonosulfit in den Niederschlägen vorfindet. Bei

<sup>1</sup> *K. Kratzl*, Mh. Chem. **80**, 314 (1949).

<sup>2</sup> *K. Kratzl*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 143 (1948); Mh. Chem. **78**, 173 (1948).

<sup>3</sup> Eine genaue Beschreibung der in den Jahren 1940 bis 1942 in Temperaturgebieten von 100 bis 350° C durchgeführten Versuche wird in einer späteren Mitteilung erfolgen.

<sup>4</sup> *V. B. Drewsen*, D. R. P. 67 889 (1891).

<sup>5</sup> Siehe auch Schwz. P. 237399 und Österr. P. 162602.