

schen Verlauf nimmt, und man wird kaum fehlgehen, wenn man darin den aktivierenden Einfluß des Tetrachlorkohlenstoffs erblickt, den dieser seiner Stellung in der 4. Vertikalsei des Periodischen Systems entsprechend wie die anderen Tetrachloride auf das Aluminiumchlorid ausübt, und der zur Folge hat, daß die Paraffine, ihrem Namen zum Trotz, den Charakter von hochreaktionsfähigen Substanzen annehmen.

Daß nur durch diese Aktivierung die Grenzkohlenwasserstoffe als heftig bei 30–40° reagierende Teilnehmer in den Bereich von Reaktionen eintreten können, bei denen durch die katalytische Wirkung von Aluminiumchlorid Reduktionsreaktionen in ausgesprochener Weise ausgelöst werden, geht wohl am besten aus der Einleitung hervor, die G. Kränzlein in seiner

Darstellung über das „Aluminiumchlorid in der organischen Chemie“ dem Kapitel „Reduktionsreaktionen“ voranstellt⁸⁾. Die bisherigen Beobachtungen darüber werden von ihm mit folgenden Worten zusammengefaßt: „Reduktionsreaktionen des Aluminiumchlorids gehören, nachdem gerade im Kapitel vorher die wasserstoffabspaltende Wirkung des wasserfreien Aluminiumchlorids an zahlreichen Beispielen gezeigt wurde, mit zu den merkwürdigsten Erscheinungen. Das eine kann jetzt schon gesagt werden: Bei den bisher beobachteten wenigen Fällen treten derartige hydrierende Beeinflussungen durch Aluminiumchlorid nur in Gegenwart von Benzol, Xylo oder anderen cyclischen Kohlenwasserstoffen auf“.

Eingeg. 28. Dezember 1940. [A. 1.]

⁸⁾ 3. Aufl., S. 160 (Verlag Chemie, 1939).

Die Anwendung des Objektträger-Vibrators zur Herstellung von Emulsionen

Von MANFRED von ARDENNE, Forschungslaboratorium für Elektronenphysik, Berlin-Lichterfelde

In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung¹⁾ beschrieb der Verfasser ein neues Hilfsgerät, das bei der Herstellung lichtmikroskopischer und elektromikroskopischer Präparate disperser Systeme die Bildung von Konglomeraten verhindert. Das Prinzip dieses als Objektträger-Vibrator bezeichneten Instrumentes besteht darin, den Objektträger während der Auftragung der Suspension in starke Schwingungen zu versetzen. Mit verschiedenen Vergrößerungen aufgenommene lichtmikroskopische und elektronenmikroskopische Bilder eines fein gemahlenen Pulvers ließen in der zitierten Mitteilung die praktisch mit dem Gerät erhaltene, verteilende Wirkung erkennen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll nun mehr gezeigt werden, daß das gleiche Prinzip und das gleiche Gerät auch vorzüglich zur Herstellung von Emulsionen geeignet sind. Wie die Dispergierung gelingt die Emulgierung gemäß den weiter unten besprochenen Ergebnissen auch in solchen Fällen, wo normales Schütteln und Rühren nicht zum Erfolg führen.

Die Einrichtung zur Emulgierung.

Eine Ansicht des Objektträger-Vibrators mit aufgeschraubtem Gläschenthalter zur Durchführung der Emulgierung bringt Abb. 1.

Das Prinzip des Gerätes beruht auf der Anwendung von Resonanz zwischen der Frequenz des Lichtnetzes und einem sehr schwach gedämpften mechanischen Schwingungssystem nach Art einer Stimmgabel. Resonanz, geringe Dämpfung und Bemessung des schwingungsfähigen Systems lassen besonders große Schwingungsamplituden entstehen. Das in einem Leichtmetall-Gläschenthalter untergebrachte dünnwandige Gefäß mit den zu emulgierten Flüssigkeiten wird nun dort an das Schwingungssystem angeschraubt, wo die größten Schwingungsamplituden gegeben sind. Als schwingungsfähiges System dient bei dem Objektträger-Vibrator ein

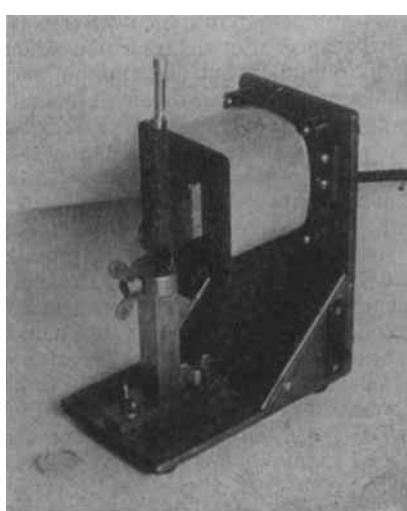


Abb. 1. Ansicht der fabrikatorischen Ausführung des Objektträger-Vibrators mit aufgeschraubtem Gläschenthalter zur Herstellung von Emulsionen.

einseitig eingespannter Stahlstab. Die Erregung erfolgt unmittelbar aus dem 50-Perioden-Lichtnetz über einen Elektromagneten. Da infolge des unipolarisierten Betriebes dieses Magneten Frequenzverdopplung eintritt, muß das mechanische System auf 100 Perioden/s abgestimmt werden. Die Abstimmung erfolgt durch stufenweise Veränderung der freien Länge des Stahlstabes mit Hilfe der Einspannvorrichtung. Selbstverständlich darf die Abstimmung erst nach Anschraubung des mit der Füllung versehenen Gläschenthalters erfolgen, da das Nutzgewicht der Flüssigkeit und das möglichst niedrig gehaltene schädliche Gewicht der Flüssigkeitshalterung er-

heblich zur Festlegung der Resonanzfrequenz beitragen. Aus Gründen der Gewichtersparnis und um die fortschreitende Emulgierung beobachten zu können, ist der Gläschenthalter mit einem Durchblickschlitz versehen. Um Abstimmungsänderungen durch unregelmäßige Verlagerungen der Flüssigkeiten infolge des Schüttelvorganges zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Gläschenthalter möglichst bis nahe an den Abschlußkorken zu füllen. — Für manche Fälle ist es wichtig, daß während der Schüttelung eine Heizung (mit Hilfe eines normalen Gasbrenners) erfolgen kann.

Der Vibrator besitzt zwei zueinander senkrecht stehende Grundplatten und ein kurzes Winkelstück an dem einen Ende der Stahlfeder. Durch Umlegen der Grundplatten und Umspannung des Stahlstabes kann wahlweise der Schüttelvorgang in horizontaler oder vertikaler Richtung durchgeführt werden. Bei maximaler Erregung bestreicht ein Massenpunkt des geschüttelten Gläschens periodisch eine Strecke von 20 mm. Bei dieser Schwingungsweite durchläuft das Gefäß 200mal in der Sekunde die Geschwindigkeitsskala zwischen 0 und 12 m/s (entsprechend einem $g_{\max} = 240 \text{ gSchwere}$).

Ergebnisse.

Zur Beurteilung der Möglichkeiten von Methode und Gerät wurden Versuche mit Quecksilberemulsionen, die bekanntlich auch bei der Erprobung der Emulgierung durch Ultraschall²⁾ eine große Rolle gespielt haben, unternommen.

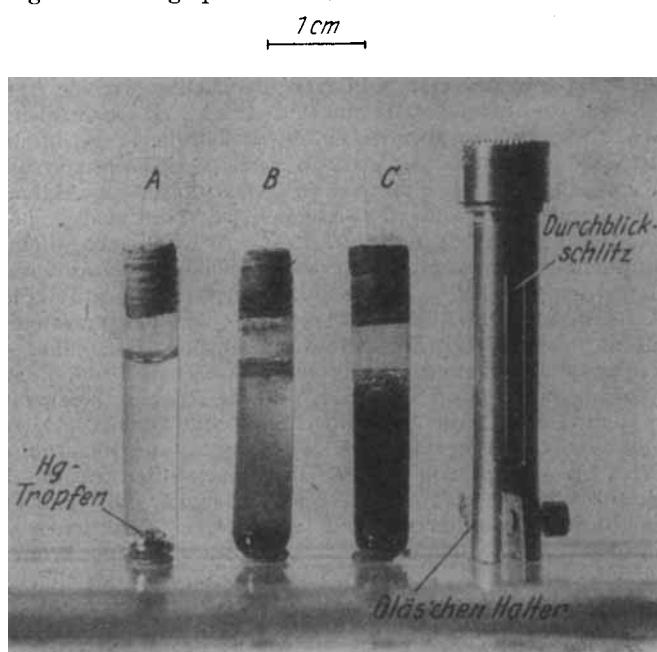


Abb. 2. Zur Herstellung einer Quecksilber-Wasser-Emulsion
A. ungeschüttelt, B. 10 min geschüttelt und 30 min abgestanden,
C. 10 min geschüttelt.

In Abb. 2 ist rechts ein Gläschenthalter und bei A ein ungeschüttelter Gläschenthalter mit Wasser und Quecksilbertropfen abgebildet. Schon nach wenigen Sekunden der beschriebenen Resonanzschüttelung zeigt ein Grauwerden der Flüssigkeit den

¹⁾ M. v. Ardenne, Der Objektträger-Vibrator, ein neues Hilfsgerät der Übermikroskopie und Mikroskopie, Kolloid-Z. 83, 158 [1940].

²⁾ Vgl. hierzu z. B. den Abschnitt „Herstellung disperser Systeme“ in E. Hiedemann: Grundlagen und Ergebnisse der Ultraschallforschung. W. de Gruyter, Berlin 1939.

Beginn der Emulgierung des Quecksilbers im Wasser an. Nach wenigen Minuten erscheint der Inhalt des Gläschens (C in Abb. 2) völlig schwarz. Erst nach langerem Abstehen (B in Abb. 2) beginnt die Flüssigkeit durch Absetzen des Quecksilbers wieder aufzuklären. Eine Aufnahme des Gläschchenhalters während der Vibration ist in Abb. 3 wiedergegeben.

Eine Dunkelfeldaufnahme der ruhend aufgetrockneten frischen Quecksilber-Wasser-Emulsion mit dem Immersions-Lichtmikroskop vermittelt Abb. 4. Aus dem Eindruck der visuellen Beobachtung, insbes. bei der Betrachtung der Dunkelfeldaufnahmen nicht aufgetrockneter Emulsionen, ließen sich die Tröpfchendurchmesser zu zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ mm und 10^{-3} mm abschätzen. Diese Werte stehen in Übereinstimmung mit der elektronenmikroskopischen Untersuchung des Dispersionsgrades. Quecksilber verdampft insbes. nach Erwärmung durch den Elektronenaufprall im Vakuum des Elektronenmikroskops. Schon die elektronenmikroskopische Abbildung der Verdampfungsrußstände auf einer Folie gibt ein ungefähres Bild von den Abmessungen und den Aneinanderlagerungen der Quecksilbertropfen. Nach einem teilweise gelun-

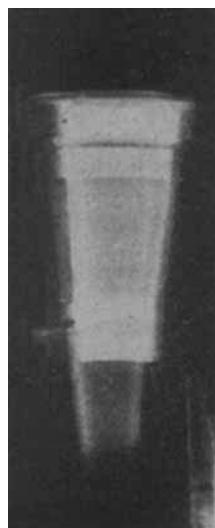


Abb. 3. Aufnahme des Gläschchenhalters während der Vibration.

gefahres Bild von den Abmessungen und den Aneinanderlagerungen der Quecksilbertropfen. Nach einem teilweise gelun-

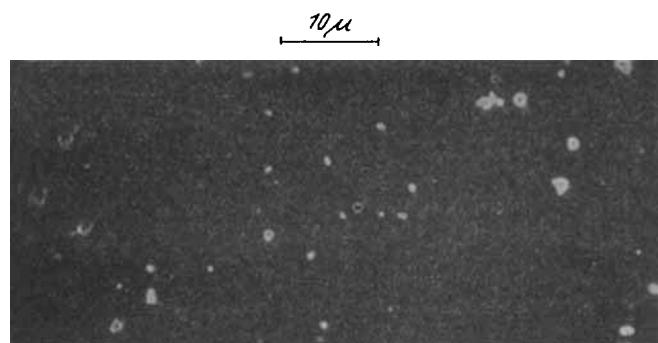


Abb. 4. Hochvergrößertes lichtmikroskopisches Dunkelfeldbild der Aufrocknung einer Quecksilber-Wasser-Emulsion.

genen Versuch, die Abdampfung im Vakuum durch Einbetten der Tropfen zwischen zwei Kollodiumfolien zu verhindern, wurde als Dispersionsmittel gleich eine solche Flüssigkeit gewählt, die zum Gießen von Kollodium-Objektträgerfolien³⁾ geeignet ist. Ein lichtmikroskopisches Bild der Emulgierung von Quecksilber in Amylacetat von 18° vermittelt Abb. 5. Der zu große Viscositätsgrad des Dispersionsmittels hindert hier bereits das Entstehen feinster Verteilungen. Durch Verwendung eines Alkohol-Äther-Gemisches zur Lösung der Kollodiumwolle oder durch Erhitzen der üblichen Amylacetat-Kollodium-Lösung während der Schüttelung gelingt es, die Emulgierungsbedingungen so zu verbessern, daß nunmehr feinste Quecksilbertropfen entstehen und beim Gießen in die Objektträgerhaut eingebettet werden. Abb. 6 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme von auf diese Weise in die Kollodiumhaut eingebettetem Quecksilber. Da die Folie mit der eingeschlossenen Substanz nicht die sonstige mechanische Festigkeit aufweist, wurde sie auf eine normale Kollodiumfolie gelegt. Dieses Einbettungsverfahren, das eine Weiterführung des von Beischer u. Krause⁴⁾ eingeschlagenen Weges zur Untersuchung von Goldteilchen in Boraxglas darstellt, ist deswegen ausführlicher hier besprochen, weil es die Möglichkeit erschließt, Objekte mit höheren als der Evakuierung entsprechenden Dampfdrücken elektronenmikroskopisch zu untersuchen. Diese Möglichkeit kann für verschiedene Aufgabenstellungen der chemischen, biochemischen und medizinischen Forschung Bedeutung haben. Die zu untersuchenden Objekte werden hierzu mit

Hilfe des Vibrators in der Foliengießflüssigkeit dispergiert und anschließend in der Folie eingebettet beobachtet.

Die ohne Zusatz einer als Emulgator wirkenden dritten Substanz erzielte Quecksilber-Wasser-Emulsion stellt ein Beispiel dar, bei dem eine besonders große Grenzflächenspannung zwischen dispersem Anteil und Dispersionsmittel gegeben ist. In den weitaus meisten Fällen bestehen bekanntlich sehr viel günstigere Emulgierungsbedingungen. Die erforderliche Schüttelzeit beträgt dann nur wenige Sekunden, so daß grundsätzlich die Behandlung größerer Flüssigkeitsmengen möglich wird.

Sonderentwicklung zur Schwingungsbehandlung größerer Flüssigkeitsmengen.

Bei dem normalen Objektträger-Vibrator kann in einem Arbeitsgang jeweils nur eine Flüssigkeitsmenge von etwas über 1 cm³ geschüttelt werden. Für viele Aufgabenstellungen, insbes. der Forschung, genügt diese Menge. Für Industriezwecke ist die in Abb. 7 gezeichnete vergrößerte Ausführung des Vibrators entwickelt worden⁵⁾. Im Interesse größerer Abmessungen ist die mechanische Resonanz nicht auf 100 Hz, sondern auf 50 Hz gelegt. Der kräftige Magnet besitzt hier zwei Wicklungen, von denen die eine unmittelbar aus dem 50-Perioden-Lichtnetz betrieben und die andere über eine Gleichrichtereinheit mit Gleichstrom versorgt wird. Durch die Polarisation fällt die oben erwähnte Frequenzverdoppelung weg, und es ergibt sich eine besonders starke Erregung. Die

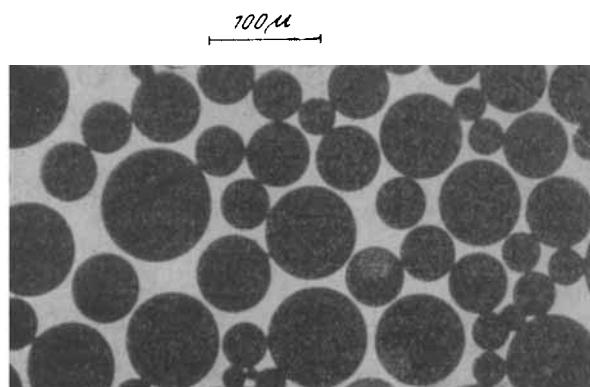


Abb. 5. Schwach vergrößerte lichtmikroskopische Aufnahme einer Emulsion von Quecksilber in Amylacetat von 18°.

schwingende Stahlfeder ist nicht nur entsprechend der tieferen Frequenz länger und stärker ausgeführt, sondern zugleich sehr viel breiter. Die gleichzeitig zu schüttelnde Flüssigkeitsmenge

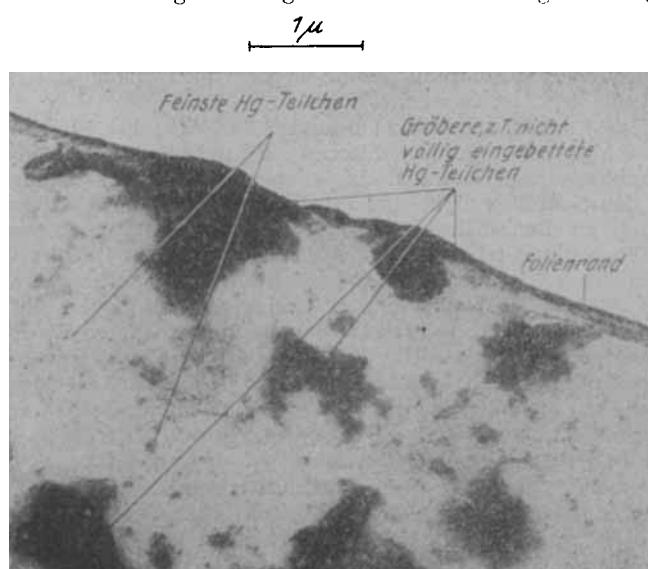


Abb. 6. Elektronenmikroskopische Aufnahme von in eine Kollodiumhaut eingebettetem Quecksilber, das zuvor in eine Kollodiumamylacetatlösung von etwa 50° mit dem Vibrator dispergiert wurde.

³⁾ Vgl. z. B. M. v. Ardenne: Elektronen-Übermikroskopie, Julius Springer, Berlin 1940, Abschnitt „Herstellung von Objektträgerfolien bestimmter Dicke“.
⁴⁾ Das Elektronenmikroskop als Hilfsmittel der Kolloidforschung, Naturwiss. 25, 825 [1937]; s. a. diese Ztschr. 51, 331 [1938].

⁵⁾ Eine ausführlichere Beschreibung der Konstruktion und der Eigenschaften dieses Gerätes erscheint demnächst in Chem. Fabrik.

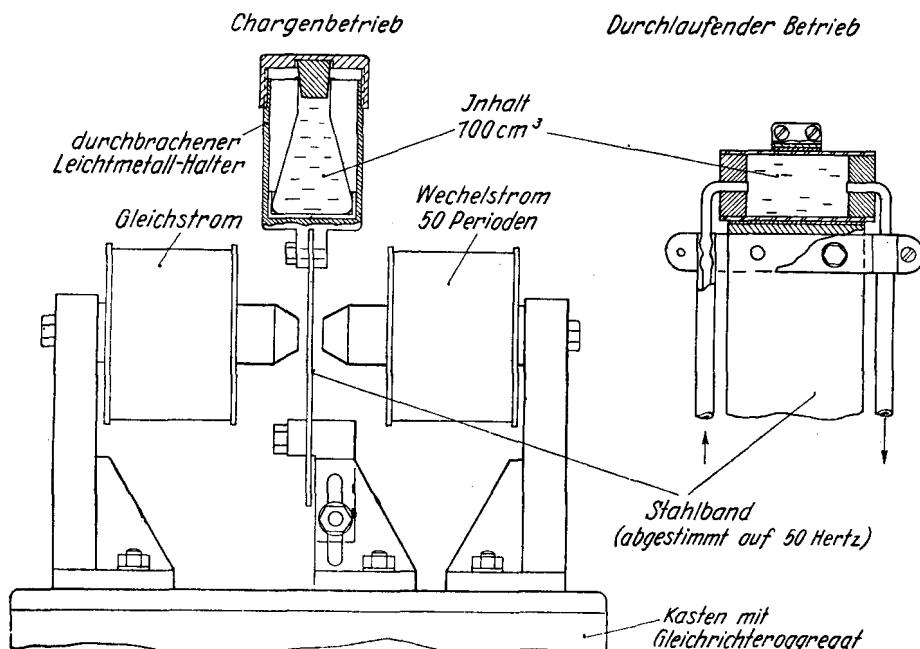


Abb. 7. Zeichnung der Sonderausführung des Vibrators zur Schwingungsbehandlung größerer Flüssigkeitsmengen.

beträgt bei der größeren Ausführung des Vibrators etwa 100 cm^3 . Bei der vergrößerten Ausführung gelingt, wie die Skizze oben rechts in Abb. 7 erkennen läßt, auch ein Zufluß und Abfluß über den Schwingungsknoten ohne kritische Dämpfung des kräftigen mechanischen Schwingungssystems, so daß an Stelle des Chargenbetriebes ein durchlaufender Betrieb möglich wird. In dieser Form dürfte das besprochene Vibratorprinzip nicht nur für die kolloidchemische Forschung, sondern z. B. auch auf pharmakologischem, farbenchemischem, photochemischem und nahrungsmittelchemischem Gebiete Interesse verdienen. Das Vibratorprinzip dürfte die Lösung von vielen Aufgaben gestatten, an die bisher nur mit dem relativ großen Aufwande der Ultraschallapparaturen herangegangen werden konnte.

Herrn Dr. D. Beischer (Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie) hat der Verfasser für einige wertvolle Hinweise zu danken.

Eingey. 13. Februar 1941. [A. 11.]

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

11. Oxydationen mit Selendioxyd*)

Von Dr. phil. habil. GERHARD STEIN, Heidelberg

Ammoniaklaboratorium der I.G. Farbenindustrie, Werk Oppau

Die hochentwickelte Methodik der organischen Chemie bringt es mit sich, daß präparative Fortschritte vor allem dann Bedeutung erlangen, wenn es sich um spezifische Reaktionen handelt, deren Anwendungsbereich und Endergebnis sich empirisch möglichst sicher voraussagen läßt.

Die Gruppe der Oxydationsmittel weist i. allg. keine besondere Selektivität ihrer Vertreter auf. Vor allem sind die anorganischen Vertreter, wie Chromsäure, Salpetersäure und Permanganat, durch einen relativ breiten Bereich ihrer Anwendbarkeit sowie ihrer Reaktionsprodukte gekennzeichnet. Ihre erfolgreiche Handhabung ist heute noch, wie früher, abhängig von experimenteller Kunst und Fingerspitzengefühl. Es ist daher selbstverständlich, daß der Wunsch der Chemiker nach eindeutig wirkenden Oxydationsmitteln, deren Anwendbarkeit aus Strukturformeln mit einem möglichst hohen Grad von Wahrscheinlichkeit ablesbar ist, das Interesse an solchen Methoden in den Vordergrund treten läßt. Ein Oxydationsmittel, dessen Bedeutung gerade in der oben angedeuteten Richtung liegt, ist das Selendioxyd.

Es ist schon seit langem bekannt, daß Selendioxyd bzw. die selenige Säure mit organischen Substanzen unter Selenabscheidung reagieren kann. Die erste praktische Anwendung fand das Selendioxyd bei der Oxydation von 2-Methyl-benzanthron zu Benzanthron-2-aldehyd nach einem Patent der I. G. Farbenindustrie A.-G.¹⁾ aus dem Jahre 1930. 1932 veröffentlichten Riley, Morley u. Friend²⁾ allgemein gehaltene Versuche über die Oxydation von Carbonylverbindungen mit seleniger Säure. Sie zeigten, daß man in einfachster Weise Aldehyde und Ketone, die eine α -ständige Methyl- oder Methylengruppe enthalten, zu 1,2-Di-aldehyden, -Keto-aldehyden oder -Di-ketonen oxydieren kann. Da Oxydationsreaktionen dieser Art sonst nur auf umständlichen Wegen, etwa über die Iso-nitroso-Verbindungen, durchgeführt werden konnten, war damit bereits ein erheblicher Fortschritt erzielt. Kurze Zeit darauf zeigten Schwenk u. Borgwardt³⁾, daß das neue Oxydationsmittel auch cyclische Olefine mit α -ständiger Methylengruppe zu oxydieren vermag. Truchet⁴⁾ gelang es, aliphatische Acetylen-kohlenwasserstoffe in α -Stellung zu Alkoholen zu oxydieren,

und schließlich fanden Alder u. Stein⁵⁾, daß die oft beobachtete, vom Lösungsmittel abhängige Uneinheitlichkeit des Oxydationsverlaufes durch „acylierende Oxydation“, bei der stets Ester entstehen, beseitigt werden kann. Diese Möglichkeit, auf einfachstem Wege aus Olefinen α,β -ungesättigte Alkohole, Aldehyde oder Ketone darzustellen, ist eine unerwartete Bereicherung der präparativen Oxydationstechnik, die auf manchen Gebieten bereits schöne Erfolge gezeigt hat.

In der Folgezeit sind noch einige weitere Oxydationsmöglichkeiten mit seleniger Säure gefunden worden, wie die Oxydation von Disulfiden zu Sulfoxiden bzw. Sulfonen⁶⁾ oder die Oxydation von Phenylhydrazinen zu Diazoniumsalzen⁷⁾, jedoch sind diese Umsetzungen von geringerer Bedeutung, weil sie auch mit anderen Oxydationsmitteln erzielt werden können.

Eine Übersicht über die bisher in der Literatur beschriebenen Oxydationen mit Selendioxyd zeigt allgemein das folgende Bild: Das Oxydationsmittel vermag in der Gasphase wie in Lösung zu oxydieren. Vorerst scheint aber der Anwendung auf gasförmige Stoffe keine Bedeutung zuzukommen, vor allem, weil das während der Reaktion abgeschiedene Selen das noch vorhandene Selendioxyd bedeckt und so den Umsatz zum Stillstand bringt. In flüssiger Phase kann das Oxyd entweder ohne Lösungsmittel unmittelbar in der zu oxydierenden Substanz zur Einwirkung gebracht werden, wobei man vorteilhaft mit einem Überschuß an Substanz arbeitet, oder aber mit einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel, dessen Auswahl dann häufig die Art und die Einheitlichkeit der Reaktionsprodukte beeinflußt. Als Lösungsmittel sind verwendet worden: Alkohole, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Benzol, Cyclohexan, Nitrobenzol, Acetonitril u. a. m. Bei der Anwendung von Alkoholen hat man fast immer damit zu rechnen, daß diese z. T. oder auch ganz mit in Reaktion treten und die Bildung von Äthern veranlassen, die häufig unerwünscht sind. Eisessig als Lösungsmittel führt gelegentlich zu Gemischen von Oxydationsprodukten, da er z. T. acetylierend in die Reaktion eingreift. Sehr sicher sind die Ergebnisse, wenn Essigsäureanhydrid verwendet wird, also unter den Bedingungen der „acylierenden Oxydation“⁶⁾, die ausschließlich den Ester des zu erwartenden Oxydationsproduktes liefert.

*) Beitrag 10 dieser Reihe: Eistert, „Synthesen mit Diazomethan“, s. diese Ztschr. **54**, 99, 124 [1941].

¹⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Brit. Pat. 347 743 [1930]; Franz. Pat. 729 191 [1932].

²⁾ Riley, Morley u. Friend, J. chem. Soc. [London] **1932**, 1875.

³⁾ Schwenk u. Borgwardt, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1601 [1932].

⁴⁾ Truchet, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **196**, 706 [1933].

⁵⁾ Alder u. Stein, Liebigs Ann. Chem. **504**, 205 [1933].

⁶⁾ Melnikov, Fortschr. Chem. [russ.] **5**, 443 [1936]; Chem. Ztsrl. **1936** II, 2330.

⁷⁾ Postowsky, Ungowkin u. Mandryk, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1913 [1936].