

4. Kolloquium für Lebensmittel- u. Kolloidchemie TU Berlin am 11. Januar 1950

W. WACHS, H. UMSTÄTTER und J. REITSTÖTTER, Berlin-Dahlem: Über das Grenzflächenverhalten homologer Fettsäuren und Paraffine. (Vorgetr. von J. Reitstötter).

Während die Schmelzpunkte und Schmelzwärme enhomologer Reihen mit steigendem Molekulargewicht eine Abnahme ihres Alternierens aufweisen, zeigen die Gitterkonstanten homologer Fettsäuren das umgekehrte Verhalten. Da die Gitterkonstanten unmittelbar mit den Aktivierungsenergien zusammenhängen, die die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmen, schien es interessant, das Grenzflächenverhalten der homologen Reihen zu studieren, um auf diesem Wege Hinweise für die selektive Oxydation der Paraffine zu Fettsäuren zu erhalten.

Da reine Paraffine nicht zur Verfügung standen, wurden an homologen Fettsäuren Oberflächenspannungsmessungen ausgeführt. Durch Umrechnung über die Parachorwerte konnten so die Oberflächenspannungen der korrespondierenden Paraffine bestimmt werden. Hierbei zeigte sich, daß auch bei den Oberflächenspannungen die Alternation mit steigendem Molekulargewicht zunimmt. Mit Hilfe der Oberflächenspannungen konnten die Eigenfrequenzen der Paraffine und die Gleichgewichtsbedingungen ermittelt werden, unter denen die Luft-

blasen, die zur Oxydation der Paraffine eingeleitet werden, stehen.

Da die Blasendurchmesser von der Oberflächenspannung abhängig sind, errechnen sich für die Paraffin-Oxydation für jeden Paraffin-Kohlenwasserstoff charakteristische Blasengrößen. Die Selektivität der Alternation steigt mit sinkender Temperatur und mit steigendem Molekulargewicht. Ginge man also von reinen Ausgangsprodukten aus, in denen beispielsweise nur noch die Individuen C_{31} , C_{32} , C_{33} sind, dann müßte durch Wahl günstiger Reaktionsbedingungen (Temperatur und Blasengröße) die Reaktion vorwiegend auf die Spaltung von C_{32} bzw. auf die Bildung von Oxydationsprodukten von C_{16} hingelenkt werden. R. [VB 173]

Berichtigung

Zum Vortragsreferat Schmidt, Holzminden, diese Ztschr. 62, 41 [1950], wird ergänzend mitgeteilt: Der deutschen Riechstoffindustrie standen nach Kriegsende nur unbefriedigende Rohstoffe zur Verfügung, aus denen es aber gelang hochwertige Parfümöl herzustellen. Jetzt sind wieder vorzügliche Ausgangsprodukte vorhanden. Bevorzugt werden im allgem. Phantasieparfüms. In der Seifenindustrie sind weiterhin Blumendüfte beliebt. Geeignete Fixateure sind wichtig und bilden zweckmäßig die Fundamente der Kompositionen. Die Kopfgerüche müssen selbstverständlich mit ihnen harmonieren.

Rundschau

Die Empfindlichkeit von Nachweis-Reaktionen wird durch die Begriffe der Erfassungsgrenze und der Grenz-Konzentration, die Größe einer Störung durch das Grenz-Verhältnis exakt ausgedrückt. Ist X die kleinste nachweisbare Menge in μg , S die Arbeits-Methode (Tüpfeln usw.) und Y das Volumen in ml, so wurden diese Angaben von der Internationalen Kommission für Chemie folgendermaßen standardisiert $X[S]Y$. Günstiger wäre es wahrscheinlich, sich auf mVal statt Gewichtseinheiten festzulegen. H. Flaschka regt nun an, sich nach Festlegung eines Einheits-Volumens zur Angabe der Grenz-Konzentration D auf deren negativen Logarithmus zu einigen, also $\text{PD} = d = -\log D$. Dabei geht allerdings die anschaulichkeit der früheren Angaben verloren. Um diese zu wahren, könnte man D durch zwei Zahlen angeben, etwa in der Art $D = a/b$. Das bedeutet: Man schreibe 1/a und hänge an a soviele Nullen, wie b angibt, z. B. $D = 24/2 = 1/2400$. Diese rein formalistische Schreibweise hätte die Vorteile geringer Setz-Arbeit und wenigstens mittelbarer Anschaulichkeit. (Anal. Chim. Acta 3, 629/31 [1949]). —J. (813)

Zum Studium eines Emissions-Typs gibt es zwei Methoden:

1) Die Bestimmung der Strahlung in Abhängigkeit von der Schichtdicke, die der Formel $I = I_0 e^{-\mu d}$ zugrunde liegt, und

2) die Messung der Selbstabsorption nach Verdünnung des Radioisotopen durch ein Trägermaterial.

Eine solche Kurve wird aufgenommen durch Vermessen einer Reihe von Proben, die jeweils die gleiche Isotopen-Menge, aber verschieden viel Trägersubstanz besitzen. Sie läßt sich wiedergeben durch die Formel $I = I_0 \frac{1 - e^{-\mu d}}{\mu d}$ mit dem Selbstabsorptions-Koeffizienten α , der Schichtdicke d [mg/cm^2] und der Aktivität ohne Träger I_0 . I ist die beobachtete Aktivität. Für ^{35}S in Bariumsulfat wurde die Methode von F. C. Larson, A. R. Maass, Ch. V. Robinson und E. S. Gordon untersucht. Sie fällten aliquote Teile einer $\text{Na}_2^{35}\text{S} \text{O}_4$ -Lösung nach Zusatz wechselnder Quantitäten Na_2SO_4 mit BaCl_2 in Zentrifugengläsern mit abschraubbaren flachen Böden. Der Niederschlag von BaSO_4 wurde getrocknet und nach Entfernen des Bodens im Geiger-Müller-Zähler gemessen. Die oben angegebene Formel wurde mit $\alpha = 0.216$ sehr gut bestätigt. (Analyst. Chemistry 21, 1206/07 [1949]). —J. (793)

Lufttrockenes Kupferhydrid (CuH) versetzt Benzoylchlorid zu Benzoesäure unter H_2 -Entwicklung sowohl in Hexan oder Äther — auch unter Stickstoff — als auch ohne Lösungsmittel im Autoklaven, wie A. E. Braude berichtet. CuH wird durch Reduktion von CuSO_4 mit Natriumhypophosphit bei 50° in verdünnter Schwefelsäure erhalten; die in ihm vorhandenen Wassermengen genügen, um die Verseifung ablaufen zu lassen, statt der zu erwartenden Benzaldehyd-Bildung. Der anorganische Reaktionsrückstand besteht vorwiegend aus Cuprochlorid. (J. Chem. Soc. 1949, 1940). —Bo. (812)

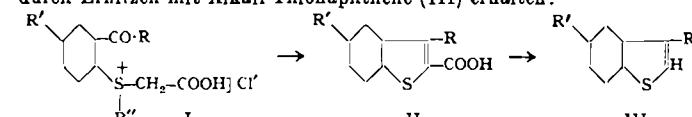
Reines Titan-tetrajodid, das zur Herstellung reinsten Titanmetalls durch thermische Spaltung dienen kann, wurde von W. B. Blumenthal und H. Smith hergestellt. Als Ausgangsmaterial dient eine handelsübliche Titan-Aluminium-Legierung (Altham 70%) mit 70% Titan. Sie wird fein gepulvert und mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff unter Rückfluß und Feuchtigkeits-Ausschluß gekocht. Dabei bilden sich TiJ_4 und AlJ_3 , die sich einfach dadurch trennen lassen, daß das AlJ_3 mit KJ zu dem nicht flüchtigen Komplexen KAlJ_4 zusammentritt, während das TiJ_4 , das diese Reaktion nicht gibt, abdestilliert werden kann. Es werden 95% des Titans umgesetzt und als reines redestilliertes TiJ_4 erhalten. Aus dem KAlJ_4 läßt sich durch Luft-Oxydation der Schmelze Jod und Kaliumjodid wiedergewinnen: $4\text{KAlJ}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{KJ} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{J}_2$. 98% des Schwefelkohlenstoffs werden in den Prozeß zurückgeführt. (Ind. Engng. Chem. 42, 249/51 [1950]). —J. (817)

Nickel-dimethylglyoxim, das fast ausschließlich zur quantitativen Bestimmung des Metalls verwendet wird, besteht nach M. Hooreman aus zwei verschiedenen Komplexen des NiO_2 mit Diacetyl-dioxim-Komplex I mit der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. D_2NiO bildet sich rasch in einer überschüssiges Nickel enthaltenden Lösung.

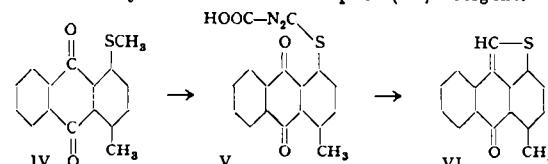
Er ist rot-orange und zerfällt sich binnen 24 h vollständig. Der rot-violette Komplex II entspricht der Formel D_4Ni . Er entsteht bei D-Überschuß langsam und ist weniger zerstetlich. Nach 24 h sind erst 20% zerfallen. I wandelt sich in II bei Stehen um, wie sich sehr schön kolorimetrisch verfolgen läßt. Bisher war nur Komplex I bekannt. Die Untersuchungen sind praktisch bedeutungsvoll, da sie erklären, weshalb bei dieser wichtigen Bestimmungsmethode nach einer präzisen Arbeits-Vorschrift gearbeitet und mit einem empirischen Faktor gerechnet werden muß. (Anal. Chim. Acta 3, 635/41 [1949]). —J. (814)

„Elektrolytisch induzierte Reaktionen“ wurden von W. M. MacNevin beobachtet. Die erste ist die elektrolytisch induzierte Luft-Oxydation des 3-wertigen Arsens in alkalischer Lösung, bei der 50% mehr Ausbeute erzielt wird, als dem angewandten Strom entspricht. Bei Luft-Ausschluß folgt die Reaktion dem Faradayschen Gesetz. Die zweite ist die elektrolytisch induzierte Fällung von Iridium mit Rhodium. Ir läßt sich aus Ammonchlorid-haltiger Lösung durch Kathoden-Potentiale unter -1.0 Volt nicht abscheiden. Bei Zugabe von Rh wird bei -0.3 Volt nicht nur alles Rh, sondern auch der größte Teil des Ir kathodisch abgeschieden. (Science 110, 661 [1949]). —J. (815)

Thiophenoläther geben bei Umsetzung mit Monochlor-essigsäure direkt Aryl-thioglykolsäuren, wie F. Krollpfeiffer, K. L. Schneider und A. Wißner fanden. Intermediär bildet sich ein Sulfonium-Salz. Diese allgem. anwendbare Reaktion wird auf (α -Acyl-aryl)methylsulfide (I) übertragen und aus den dabei entstehenden Thionaphthen-2-carbonsäuren (II) durch Erhitzen mit Alkali Thionaphthenen (III) erhalten:

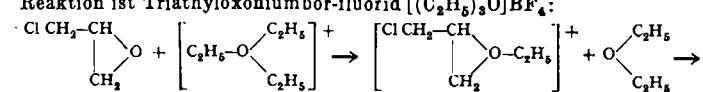


In der Anthrazen-Reihe wurde aus 1-Methyl-mercanto-4-methyl-anthrachinon (IV) mit Monochlor-essigsäure nur 4 Methyl-anthrachinoyl-1-thioglykolsäure (V) erhalten, die jedoch beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid in 4-Methyl-anthrachinon-1-thiophen (VI) übergeht.

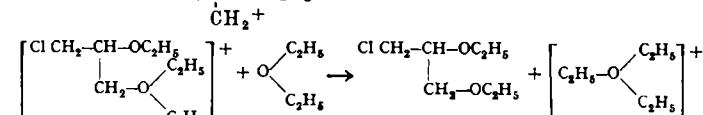


(Liebigs Ann. Chem. 566, 139/150 [1950]). —J. (814)

Aether werden an Epichlorhydrin unter der katalytischen Mitwirkung von tertären Oxoniumsalzen addiert, wie H. Meerwein, U. Eisenmenger und H. Matthiae zeigen. Katalysator der sehr kompliziert verlaufenden Reaktion ist Triäthoxyxonium-bor-fluorid $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}] \text{BF}_4^-$:



das Oxoniumsalz I reagiert infolge der Ringspannung bevorzugt als Alkyl-kation $\text{ClCH}_2-\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5$



Neben diesen Äthern entstehen durch Addition von I an Epichlorhydrin höhermolekulare Produkte der allgem. Formel $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl})_n \cdot \text{R}'_2\text{O}$. Die Konstitution der ersten beiden Glieder der polymer-homologen Reihe wurde durch Synthese bewiesen. Die Anlagerung von Äther an Äthylenoxyd führte nicht zum Glykoldiäthyläther, sondern lediglich zu Dioxan, was vielleicht auf der größeren Basizität des Äthylenoxyds beruht, das die Alkyl-Kationen sofort anlagert. (Liebigs Ann. Chem. 566, 150/162 [1950]). —J. (815)