

Siliconöl als Manometerflüssigkeit

Von G. KÄMPF und H. W. KOHLSCHÜTTER

Aus dem Eduard-Zinell-Institut für anorgan. und physikal. Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Bei der Entwicklung einer Apparatur zur Bestimmung von Wasserdampf-Isothermen an anorganischen Stoffen mußte die Manometerflüssigkeit folgenden Anforderungen genügen: Kleiner Dampfdruck ($P_{20^\circ\text{C}} < 10^{-5}$ Torr), geringe Dichte (hohe Meßempfindlichkeit), niedrige Viscosität (günstige Nachlaufeigenschaften), hoher Flammepunkt (ohne Zersetzung austreibbar), hydrophobes Verhalten (geringste Aufnahmefähigkeit für Wasser). Keenan, Mooney und Wood¹) zeigten, daß sonst gebräuchliche Öle (Vakuum-Pumpen-Öl, weißes Paraffinöl, Amoil S) erhebliche Meßfehler durch ihre Wasseraufnahme verursachen, die nur durch Zuschalten von Ballastkolben in erträglichen Grenzen gehalten werden können. Alle eingangs geforderten Eigenschaften besitzen Siliconöle².

Als Beispiel wurde ein Handelspräparat von Siliconöl untersucht³). Bestimmt wurden: Dichte und Viscosität als Funktion der Temperatur, Oberflächenspannung näherungsweise nach der Methode des max. Blasendruckes, Flammepunkt im „geschlossenen Tiegel“, Dielektrizitätskonstante bei einer Frequenz von 5,78 MHz.

Ergebnisse: Dichte: $\rho_{20^\circ} = 0,955 \text{ g/cm}^3$. — Für die Temperaturabhängigkeit ergibt sich: $\rho = 0,975 \cdot (1 - 0,98 \cdot 10^{-3} \cdot t)$, t = Temperatur ($^\circ\text{C}$). — Viscosität: $\eta_{20^\circ} = 25,4 \text{ cP}$; entspr. kin. Zähigkeit $\nu = 26,5 \text{ cSt}$. — Oberflächenspannung $\sigma_{20^\circ} = 20,3 \pm 0,5$

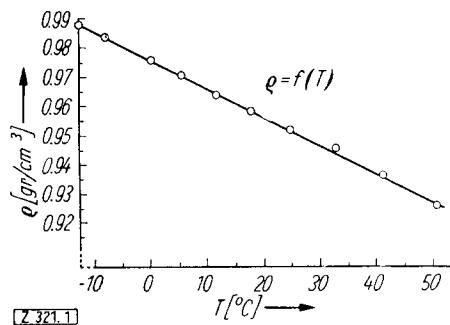


Bild 1

Dichte des Siliconöles als Funktion der Temperatur

- 1) A. G. Keenan, R. W. Mooney u. L. A. Wood, J. physic. coll. Chem. 55, 1462 [1941].
- 2) H. W. Kohlschütt: „Über die Chemie der Silicone“, Fortschr. chem. Forsch. 1, [1949]. E. G. Rochow: „Einführung in die Chemie der Silicone“, Verlag Chemie, Informationsblatt „Silikone“ der Th. Goldschmidt A.G., Essen. R. Roy McGregor: „Silicones“, McGraw-Hill Book Company, New York 1954.
- 3) Siliconöl „20“ der Th. Goldschmidt A.G., Essen.

(dyn/cm). — Flammepunkt im „geschlossenen Tiegel“ 190 °C. — Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20^\circ} = 2,59$ (Frequenz = 5,78 MHz).

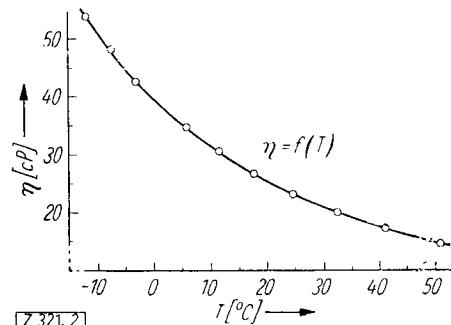


Bild 2
Viscosität des Siliconöles als Funktion der Temperatur

Das untersuchte Siliconöl hat sich als Manometerflüssigkeit sehr gut bewährt. Es gestattet eine schnelle und genaue Druckbestimmung über eine parallakenfreie Ablesevorrichtung. Gearbeitet wurde mit einem Manometer von 12 mm lichter Weite. Die Menisken in beiden Schenkeln waren schwach konkav. Der Nullwert für die Wasseraufnahme der gesamten (leeren) Glasapparatur wurde durch das Manometeröl nicht meßbar vergrößert. Zwischen den Meßreihen konnte das Öl zur Entgasung im Hochvakuum ausgeheizt werden.

Da die Daten des untersuchten Siliconöles (Konstitution, mittl. Molekulargewicht, Endgruppen usw.) nicht berücksichtigt wurden, haben die angegebenen physikalischen Daten nur für den Einzelfall Bedeutung; sie erleichtern jedoch die Kritik bei der Auswahl geeigneter Manometerflüssigkeiten.

Eingegangen am 20. April 1956 [Z 321]

Raschig-Ringe aus Aluminium als Reduktionsmittel

Von Prof. Dr. G. SIEWERT

Pharmazeutisches Institut der Universität Leipzig

Einfacher als die von A. Wolf in dieser Zeitschrift 68, 152 [1956] beschriebenen Raschig-Ringe lassen sich für den genannten Zweck Spiralen aus Aluminium-Draht, oder Drahringe, die man durch Zerschneiden der Spiralen erhält (nach Art der Fenske-Ringe) herstellen. Die Spiralen werden aus Aluminium-Draht passender Stärke auf einen Eisenstab auf der Drehbank gewickelt. Solche Ringe wurden mit Erfolg zu Reduktionen in einer Säulenanzordnung nach Art des Cadmium-Reduktors verwendet.

Eingegangen am 13. April 1956 [Z 322]

Versammlungsberichte

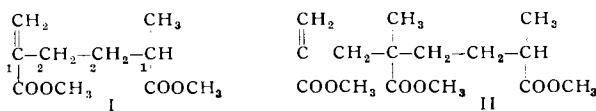
GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 28. März 1956

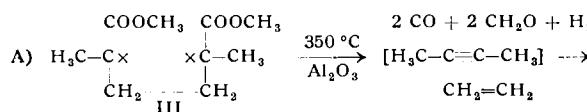
Die zur Festsitzung anlässlich des 75. Geburtstages von Prof. Staudinger in Freiburg angekündigte Vorträge von Prof. Dr. Schwarz, Aachen und Prof. Wittig werden in dieser Zeitschrift erscheinen. Der Vortrag von Dir. Dr. E. Trommsdorff, Darmstadt, wird hier ausführlich referiert.

E. TROMMSDOFF, Darmstadt: Zur Konstitution des polymeren Methacrylsäuremethylesters (gemeinsam mit Th. Völker, Darmstadt).

Beim Erhitzen von Methacrylsäuremethylester unter Druck auf ca. 250–350 °C entstehen je nach Reaktionsbedingungen Dimeres, Trimeres und höhere Oligomere. Das Dimere (I) und das Trimere (II) haben endständige Doppelbindungen:



Das IR-Spektrum zeigt eine Bande bei 10,22 μ , ebenso wie der monomere Methacrylester. Für Vinyliden-Verbindungen ist eine γ -Schwingungsbande bei 10,62 μ charakteristisch. Die Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen tritt ein, wenn die CH_2 -Gruppe

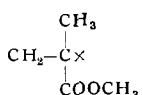


III

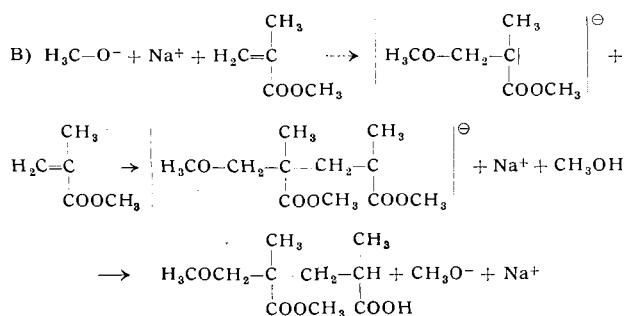
H₃C—
|
CH₃—
|
CH₃—
|
CH₃

eine positive Überschlußladung aufweist und HCl entgegen der Regel von Markownikoff addiert wird, wie aus einem großen Versuchsmaterial von F. Wenzel gezeigt wird. Das thermische Dimere mit der anomalen Anordnung 1221 entsteht über ein Biradikal III, das durch Disproportionierung I liefert, eine Reaktion, die in gleicher Weise beim Zusammenstoß zweier Makroradikale des polymerisierenden Methacrylsäuremethylesters eintritt, der überwiegend Kettenabbruch durch Disproportionierung zeigt. Methacrylnitril bildet bei der thermischen Dimerisierung, wie bei einem Biradikalmechanismus zu erwarten, Cyclobutan-Ringe. Für

einen Biradikalmechanismus spricht auch die Entstehung von Hexamethylbenzol bei der Zersetzung von Methacrylester und dem Dimeren I nach A.



Oligomere anderer Bauart (2121) können durch Reaktion von Methacrylsäuremethylester mit NaOCH_3 nach einem anionischen Reaktionsmechanismus (B) erhalten werden.



Die Länge der ionischen Reaktionskette hängt von der Menge des anwesenden CH_3OH ab. Mit fallender Methanol-Menge steigt der Polymerisationsgrad des Oligomeren in Übereinstimmung mit dem angegebenen Reaktionsmechanismus. Beim Cracken des thermischen Dimeren I entsteht bei $400-500^\circ\text{C}$ ohne wesentliche Nebenreaktion Monomeres. Die Aufspaltung der 2-2-Bindung erfolgt infolge der Anwesenheit der Doppelbindung in der geschwächten Allyl-Stellung (Staudinger). Das hydrierte Dimere ist bei $400-500^\circ\text{C}$ weitgehend stabil. Beim Trimeren und hydrierten Trimeren werden analoge Verhältnisse gefunden, nur zeigt das Trimere auch in hydrierter Form eine leichtere Abspaltung des ersten Monomerenbestandteils wegen der Anwesenheit des quartären C-Atoms.

Das Crackverhalten des Hochpolymeren spiegelt die an den Oligomeren gefundenen Verhältnisse wieder. Anionisch hergestelltes Polymerisat liefert nur Monomeres, monoradikalisch hergestelltes Polymerisat liefert nur wenig Dimeres neben Monomerem. Abweichend verhält sich Photopolymerisat, das eine viel niedrigere Monomerenausbeute gibt, dafür aber größere Mengen an oligomeren Pyrolyseprodukten. Diese Verhältnisse deuten auf Biradikale bei der Photopolymerisation, wodurch anomale Strukturelemente (1221) in die Polymerisatkette eingebaut werden, die den Ablauf der Crackreaktion stören. Daraus ergibt sich für das ionische Polymerisat ein streng regelmäßiger Bau in 1212-Folge, für das monoradikalische Produkt eine 1212-Struktur mit nur sehr geringen Abweichungen. Das Photopolymerisat hat einen weniger regelmäßigen Bau.

[VB 775]

Bergakademie Clausthal

am 15. Februar 1956

M. KERSTEN, Aachen: Über die Wirkung gelöster und heterogen ausgeschiedener Verunreinigungen auf die Magnetisierungsvorgänge ferromagnetischer Stoffe.

Zusammenfassend wurde zunächst über Wirkungen atomdispers gelöster C- und N-Atome sowie heterogen ausgeschiedener Einschlüsse, z. B. Fe_3C in Fe, auf Permeabilität, Hysterese und Nachwirkung magnetischer Werkstoffe und über ebenfalls bekannte Auswertungen dieser Erscheinungen zur Ergänzung chemischer Analysenmethoden berichtet. Als Beispiele dienten dabei die magnetische Analyse sehr kleiner C- und N-Gehalte in Eisen (bis hierab zu etwa $10^{-4}\%$) und die Bestimmung von Löslichkeitsgrenzen (z. B. Cu in Fe). Der Vortrag betraf sodann unveröffentlichte Untersuchungen zur Theorie der Anfangspermeabilität und des sogenannten ΔE -Effekts (Einfluß von Temperatur oder Magnetisierung auf den Elastizitätsmodul¹⁾). Ähnlich wie bei der Krümmung von Versetzungslinien als Dämpfungsursache in elastisch beanspruchten reinen Metallkristallen²⁾ wird hierbei von der hypothetischen Annahme ausgegangen, daß die Auswölbung (Krümmung) der Bloch-Wände unter dem Druck der Feldenergie in vielen Fällen ein maßgebender Elementarvorgang der technischen Magnetisierungsänderungen ist. Eine solche Auswölbung ist dadurch möglich, daß die aus anderen Beobachtungen bekannten Fehlstellen des Kristallgitters in Form von Versetzungen, Ver-

¹⁾ M. Kersten, Z. angew. Physik, im Druck.

²⁾ J. S. Koehler in „Imperfections in nearly perfect crystals“, Wiley & Sons, New York 1952, S. 197ff.

setzungsknoten oder kleinen heterogenen Einschlüssen als Haftstellen (Fixierpunkte) der Bloch-Wand wirken, die sich zwischen diesen Stellen bei ansteigender Feldstärke auswölbt. Von den quantitativen Ergebnissen der theoretischen Folgerungen und Vergleiche mit bekannten Meßbefunden interessiert den Chemiker hauptsächlich der Befund, daß man auf diesem Wege für viele rekristallisierte Metalle, Legierungen und Mischoxyde zu der gleichen Größenordnung der Abstände der wirksamen Fixierpunkte gelangt, die für Versetzungen und Versetzungsknoten bekannt sind ($10^{-4} \dots 10^{-3}$ cm), und die u. a. auch für chemische Reaktionen, katalytische Vorgänge sowie mechanische und elektrische Eigenschaften von Festkörpern bekanntlich grundlegende Bedeutung haben. Eine primitive Berechnung der Auswölbung der Bloch-Wände in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke liefert überraschend genau die an rekristallisiertem Eisen, Nickel, Kobalt und Mn_2Sb ($H \parallel$ tetrag. Hauptachse, $-34 \dots +16^\circ\text{C}$) von verschiedenen Autoren gemessenen Temperaturgänge der Anfangssuszeptibilität und zwar proportional zu $M_s/\sqrt{K_1}$ bzw. $M_s/\sqrt{K_1 + K_2}$, wenn die gemessenen Temperaturgänge der Sättigungsmagnetisierung M_s und der Anisotropiekonstanten K_1 und K_2 eingesetzt werden. Vermutlich ermöglichen diese Überlegungen und ersten Vergleiche von Theorie und Experiment später weitere Erkenntnisse über Gitterfehlstellen in Festkörpern.

[VB 776]

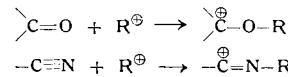
GDCh-Ortsverband Erlangen

am 17. Mai 1956

H. MEEHRWEIN, Marburg: Reaktionen mit Alkyl-Kationen.

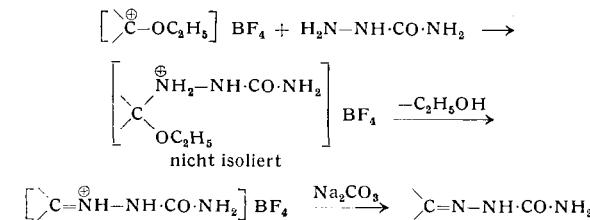
Die Alkylkationen existieren ebenso wie die Protonen nicht in freiem Zustande. Jedoch verhalten sich die Trialkyloxonium-Ionen wie freie Alkylkationen, ebenso wie das Hydroxonium-Ion die Eigenschaften des freien Wasserstoff-Ions zeigt. Auf Grund ihres stark ausgeprägten elektrophilen Charakters besitzen die Alkylkationen die Eigenschaften starker Säuren. Als solehe vereinigen sie sich mit sämtlichen einfachen Anionen, sofern dieselben zur Bildung homöopolarer Verbindungen befähigt sind. Ebenso addieren sie sich an alle organischen Basen, ganz gleichgültig ob es sich um Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefel-haltige Basen handelt.

Ebenso wie die Protonen aktivieren die Alkylkationen in diesen Additionsprodukten die C=O- und C=N-Bindung unter Bildung von Carbonium-Ionen mit ausgeprägt elektrophilen Eigenschaften:

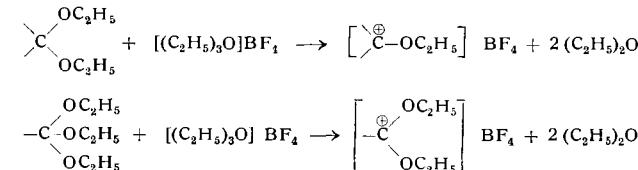


Die Additionsprodukte der Alkylkationen an die organischen Basen sind beständiger, als die entsprechenden Additionsprodukte der Protonen und lassen sich in Form der Fluoroborate oder Hexachloroantimonate meist leicht in reinem Zustande isolieren. Sie eignen sich daher zur Untersuchung säurekatalysierter Reaktionen und gestatten in vielen Fällen die Isolierung der auftretenden Zwischenprodukte.

So läßt sich zeigen, daß bei der säurekatalysierten Semi-arbazon-Bildung nur die freie Base, nicht aber das Salz mit der aktivierte Carbonyl-Gruppe reagiert¹⁾:



Bei der sauren Hydrolyse der Acetale und Orthosäureester treten leicht isolierbare Mono- bzw. Di-alkoxy-carbonium-salze als Zwischenprodukte auf²⁾:



¹⁾ J. B. Conant u. P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. 54, 2881 [1932].

²⁾ Vgl. M. M. Kreevoy u. R. W. Taft, jr., ebenda 77, 5590 [1955].