

## Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

### Oberflächenspannung und Schallgeschwindigkeit

Die schon 1907 von G. TAMMANN, später auch von TH. W. RICHARDS und J. H. MATHEWS ausgesprochene Antibiasie zwischen Oberflächenspannung und Kompressibilität von Flüssigkeiten einerseits und die bekannte Relation zwischen Kompressibilität und Schallgeschwindigkeit andererseits legen es nahe, nach einer unmittelbaren Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Schallgeschwindigkeit zu suchen.

Zwischen beiden Größen *allein* läßt sich keine brauchbare Funktion von allgemeinerem Charakter finden. Anders wird es, wenn man die Dichte zusätzlich einführt. Im logarithmischen Netz steigt die Schallgeschwindigkeit linear mit dem Ausdruck  $\sigma/\rho$ , woraus sich die empirische Beziehung ableiten läßt:  $\sigma/\rho = K v^{3/2}$ , bei der  $K$  eine Konstante ( $= 6,3 \cdot 10^{-4}$ ),  $\sigma$  die Oberflächenspannung in dyn/cm,  $\rho$  die Dichte in g/cm<sup>3</sup> und  $v$  die Schallgeschwindigkeit in m/sec bedeuten. Anders geschrieben, ist

$$\sigma = 6,3 \cdot 10^{-4} \rho v^{3/2} \text{ (dyn/cm)}.$$

Tab. I vergleicht die aus Schallgeschwindigkeit und Dichte *berechnete* Oberflächenspannung mit der nach üblichen Methoden *beobachteten*.

Unter Berücksichtigung, daß bei voranstehenden Beispielen  $\sigma$  mehr als 1:4000,  $\rho$  mehr als 1:100 und  $v$  mehr als 1:10 variieren, kann man von einem recht großen Gültigkeitsbereich dieser Regel sprechen.

Der Wert für Wasser fällt, wie bei vielen derartigen Beziehungen heraus. Man erhält für die Oberflächenspannung eine Größe, die nur etwa 50% der beobachteten beträgt. Die aus Schallgeschwindigkeit und Dichte ermittelten Werte ergeben offenbar nur die entsprechende Komponente des Binnendruckes. Weder eine Verringerung der Oberflächenspannung durch Adsorption noch eine Erhöhung derselben, beispielsweise durch COULOMBSche Kräfte an der Grenzfläche verschiedener Dielektrizitätskonstanten, äußern sich in der Schallgeschwindigkeit. Dagegen zeigen sich bemerkenswerte Analogien in dem Einfluß, den gelöste kapillarinaktive Stoffe auf Schallgeschwindigkeit und Oberflächenspannung von Wasser ausüben. So erhöhen gelöste Salze in der gleichen Reihenfolge die Schallgeschwindigkeit des Wassers, in der sie seine Oberflächenspannung erhöhen. M. a. W., man findet die bekannten HORMEISTERSchen Ionenreihen auch bei der Schallgeschwindigkeit wäßriger Lösungen.

Durch die empirische Relation zwischen  $\sigma$  und  $v$  resultiert nunmehr auch eine neue zwischen Oberflächenspannung und Kompressibilität. Da  $v = \sqrt{1/\rho \beta}$  beträgt, worin  $\beta$  den adiabatischen Kompressibilitätskoeffizienten in cm<sup>2</sup>/dyn bedeutet, wird

$$\sigma = 6,3 \cdot 10^{-7} \rho^{1/4} \beta^{-3/4} \text{ (dyn/cm)}.$$

Die Beziehung zwischen  $\sigma$  und  $v$  läßt sich auch in der EÖTVÖSSchen Regel substituieren, womit man einen Zusammenhang zwischen Schallgeschwindigkeit, kritischer Temperatur, Dichte und Molekulargewicht bei Flüssigkeiten bekommt.

Wichtiger erscheint die Möglichkeit, mit Hilfe der abgeleiteten  $\sigma$ - $\rho$ - $v$ -Funktion die *Oberflächenspannung fester Stoffe* wenigstens der Größenordnung nach zu ermitteln. Da bei festen Stoffen außerdem zwischen Schallgeschwindigkeit  $v$  (m/sec) und Elastizitätsmodul  $E$  (kg/mm<sup>2</sup>) die Beziehung  $v = 100 \sqrt{E/\rho}$  besteht, erhält man durch Substitution eine zusätzliche Funktion

$$\sigma = 0,63 \rho^{1/4} E^{3/4} \text{ (dyn/cm)}.$$

Tab. II gibt einige Beispiele von auf diesem Wege ermittelten  $\sigma$ -Werten.

Die Werte schließen sich zum Teil gut an die bekannten für geschmolzenes Material an. So hat Gold bei 1200°C 1120 dyn/cm, Silber bei 1000°C 920 dyn/cm, usw. Auch die niederen Homologe des Paraffins bei Zimmertemperatur, wie Hexan mit 17 und Octan mit 20 dyn/cm, reihen sich dem Wert für festes Paraffin gut an.

Kristalle, die in verschiedenen Richtungen verschiedene Schallgeschwindigkeit bzw. verschiedenen Elasti-

Tabelle I

|                                    | $v$<br>m/sec | $\rho$<br>g/cm <sup>3</sup> | $\sigma_{\text{beob.}}$<br>dyn/cm | $\sigma_{\text{ber.}}$<br>dyn/cm |
|------------------------------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Quecksilber . . . . .              | 1431         | 13,6                        | 472                               | 464                              |
| Glycerin . . . . .                 | 1923         | 1,261                       | 65                                | 67                               |
| Acetylentetrabromid . . . . .      | 1007         | 2,962                       | 48                                | 59                               |
| Bromoform . . . . .                | 929          | 2,889                       | 51                                | 52                               |
| $\alpha$ -Bromnaphthalin . . . . . | 1372         | 1,487                       | 45                                | 48                               |
| Chinolin . . . . .                 | 1643         | 1,090                       | 45                                | 46                               |
| Anilin . . . . .                   | 1638         | 1,020                       | 43                                | 43                               |
| Nitrobenzol . . . . .              | 1457         | 1,200                       | 43                                | 42                               |
| Acetophenon . . . . .              | 1538         | 1,024                       | 40                                | 39                               |
| Acetylentetrachlorid . . . . .     | 1155         | 1,578                       | 37                                | 39                               |
| Wasser . . . . .                   | 1497         | 0,998                       | 73                                | 37                               |
| Ameisensäure . . . . .             | 1299         | 1,220                       | 38                                | 36                               |
| Brombenzol . . . . .               | 1134         | 1,495                       | 31                                | 36                               |
| Acetanhydrid . . . . .             | 1384         | 1,075                       | 32                                | 35                               |
| Acetylenchlorid . . . . .          | 1240         | 1,255                       | 30                                | 35                               |
| Acetessigester . . . . .           | 1417         | 1,021                       | 32                                | 34                               |
| Malonsäurediäthylester . . . . .   | 1386         | 1,050                       | 31                                | 34                               |
| Pyridin . . . . .                  | 1448         | 0,975                       | 35                                | 34                               |
| Tetralin . . . . .                 | 1465         | 0,968                       | 34                                | 34                               |
| Dioxan . . . . .                   | 1378         | 1,030                       | 35                                | 33                               |
| Chlorbenzol . . . . .              | 1287         | 1,106                       | 33                                | 32                               |
| Äthyljodid . . . . .               | 869          | 1,934                       | 28                                | 31                               |
| Chloroform . . . . .               | 1003         | 1,490                       | 27                                | 30                               |
| Methylenchlorid . . . . .          | 1064         | 1,336                       | 28                                | 29                               |
| Tetrachlorkohlenstoff . . . . .    | 943          | 1,594                       | 26                                | 29                               |
| Dekalin . . . . .                  | 1375         | 0,875                       | 31                                | 28                               |
| Benzol . . . . .                   | 1310         | 0,873                       | 29                                | 26                               |
| Toluol . . . . .                   | 1305         | 0,861                       | 27                                | 26                               |
| m-Xylol . . . . .                  | 1328         | 0,861                       | 27                                | 26                               |
| Amylalkohol . . . . .              | 1347         | 0,814                       | 26                                | 25                               |
| Diäthylketon . . . . .             | 1314         | 0,813                       | 26                                | 24                               |
| n-Butylalkohol . . . . .           | 1265         | 0,804                       | 24                                | 23                               |
| i-Butylalkohol . . . . .           | 1271         | 0,801                       | 23                                | 23                               |
| Aceton . . . . .                   | 1190         | 0,791                       | 24                                | 21                               |
| Propylalkohol . . . . .            | 1231         | 0,785                       | 23                                | 21                               |
| Argon bei -186° . . . . .          | 837          | 1,404                       | 13                                | 21                               |
| Äthylalkohol . . . . .             | 1168         | 0,789                       | 22                                | 20                               |
| Sauerstoff bei -183° . . . . .     | 911          | 1,143                       | 13                                | 19                               |
| Methylalkohol . . . . .            | 1125         | 0,791                       | 23                                | 19                               |
| Stickstoff bei -203° . . . . .     | 929          | 0,843                       | 11                                | 15                               |
| Äther . . . . .                    | 1006         | 0,713                       | 17                                | 14                               |
| Stickstoff bei -197° . . . . .     | 869          | 0,815                       | 9                                 | 13                               |
| Wasserstoff bei -253° . . . . .    | 1127         | 0,071                       | 1,9                               | 1,7                              |
| Helium bei -272° . . . . .         | 262          | 0,150                       | 0,39                              | 0,40                             |
| Helium bei -271° . . . . .         | 220          | 0,141                       | 0,30                              | 0,29                             |
| Helium bei -270° . . . . .         | 199          | 0,133                       | 0,21                              | 0,24                             |
| Helium bei -269° . . . . .         | 178          | 0,124                       | 0,11                              | 0,19                             |

Tabelle II

|                         | dyn/cm |
|-------------------------|--------|
| Iridium . . . . .       | 5000   |
| Wolfram . . . . .       | 3600   |
| Aluminiumoxyd . . . . . | 2300   |
| Platin . . . . .        | 2100   |
| Eisen . . . . .         | 1800   |
| Gold . . . . .          | 1200   |
| Silber . . . . .        | 930    |
| Quarzglas . . . . .     | 650    |
| Kadmium . . . . .       | 600    |
| Marmor . . . . .        | 400    |
| Blei . . . . .          | 330    |
| Graphit . . . . .       | 120    |
| Paraffin . . . . .      | 27     |
| Wachs . . . . .         | 14     |

zitätsmodul besitzen, haben konsequenterweise entsprechend verschiedene  $\sigma$ -Werte. So beträgt der  $E$ -Modul für Quarz in der X-Achse 8700, in der Y-Achse 7900 kg/mm<sup>2</sup>. Daraus errechnen sich die Oberflächenspannungen zu  $\sigma = 720$  bzw. 680 dyn/cm.

Die hohen  $\sigma$ -Werte im festen Zustand bedingen entsprechende Größen für den Kapillardruck und damit eine Abrundung von Kristallkanten im Bereiche des  $\mu\mu$ .

Das entgegengesetzte Extrem zeigt die Oberflächenspannung im gasförmigen Zustand. Sie liegt bei den meisten permanenten Gasen unter Normalbedingungen in der Größenordnung von 0,005 dyn/cm und ist annähernd dem Druck proportional.

R. AUERBACH

Prísečnice (ČSR), den 17. März 1948.

#### Summary

The preceding empirical relation was found between the surface tension of liquids  $\sigma$ , the specific weight of liquids  $\rho$ , and the velocity of sound:  $\sigma = 6.3 \cdot 10^{-4} \rho v^{3/2}$ . In place of the velocity of sound can be used, with suitable changes in the equation, the compressibility or, in the case of solid substances, the elasticity of the material in question. The range of validity of this relation is so large that it is possible by means of it to calculate the surface tension of solid substances and of gases.

### On Naturally Occurring Colorless Polyenes

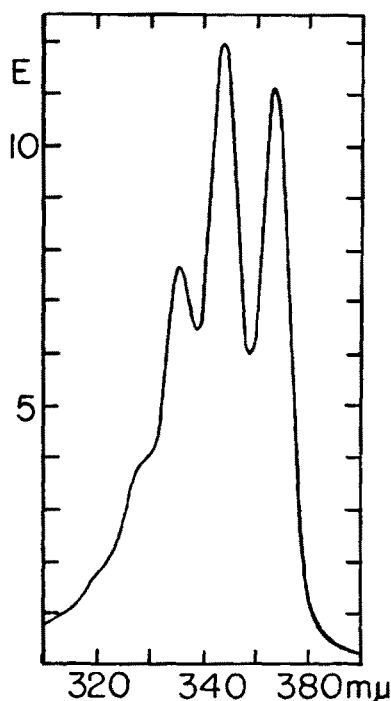
The resolution of plant extracts has shown in many instances the presence of the same colorless hydrocarbon, termed phytofluene<sup>1</sup>,  $C_{40}H_{64}$  ( $\pm 2$  H), which can be easily located on the Tswett column by its brilliant, greenish-gray fluorescence in ultraviolet light. Since phytofluene occurs in tomatoes, carrots, oranges, grape fruits, melons, red pepper, yellow corn, etc., it is a regular constituent of our diet and may occasionally appear also in the yolk of hen's eggs.

Phytofluene shows the molecular weight and the methyl side-chain number of an ordinary  $C_{40}$ -carotenoid; however, it contains only seven double bonds of which, as indicated by the spectrum, only five can be conjugated in an open chain. Since this compound represents a higher level of hydrogenation than that of the colored carotenoids, it may well constitute an intermediate

product in the biosynthesis of these pigments in which the final step appears to be dehydrogenation<sup>1</sup>.

Characteristic of this first representative of the structurally carotene-like but colorless polyenes is its occurrence in such higher plant organs (and some Cryptogams) which are rich in carotenoid pigments. Although the chromatograms of many extracts show a broad and intense fluorescing zone, the phytofluene content was regularly found to be much inferior to the pigment quantity. For example, the ratio of colored carotenoids to colorless carotenoid was 100:1 in carrots, 15:1 in ripe tomatoes, and 10:1 in the ripe berries of *Pyracantha angustifolia* SCHNEID. So far we have encountered only a single plant material in which this ratio was inverted, viz. the fresh, anthocyan-containing, sky-blue flowers of the Brazilian tree, *Jacaranda ovalifolia* R. Br. (grown in Southern California), 1 kg of which contained as little as 0.06 mg of polyene pigment (almost exclusively,  $\beta$ -carotene) but 0.6 mg of phytofluene.

Considering the great variations in the oxygen content of common carotenoids, it seemed likely that O-containing representatives of the phytofluene class would also occur in nature. After numerous materials had been tested with negative result, we found that such a compound, termed phytofluanol, is contained in some ripe tomatoes, although, because of the small quantities, it has not yet been prepared in analytically pure state. Upon repeated chromatographic fractionations on lime, alumina, and calcium carbonate, for example, 12 mg of crude but practically colorless phytofluanol was obtained from 30 kg of commercial canned tomato paste, corresponding to 75–90 kg of fresh fruit (harvested in California). This yield, i. e. about 0.15 mg per kg of fresh tomatoes, amounts to less



Extinction curve of phytofluanol in hexane as taken in the Beckman photoelectric spectrophotometer ( $E$  relative extinction).

<sup>1</sup> L. ZECHMEISTER and A. POLGÁR, *Science* **100**, 317 (1944). – L. ZECHMEISTER and A. SANDOVAL, *Arch. Biochemistry* **8**, 425 (1945); *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 197 (1946); *Science* **101**, 585 (1945). – L. ZECHMEISTER and F. HAXO, *Arch. Biochemistry* **11**, 539 (1946). – A. SANDOVAL, E. R. MESERVE, H. J. DEUEL, Jr., and L. ZECHMEISTER, *Arch. Biochemistry* **11**, 373 (1946). – J. BONNER, A. SANDOVAL, Y. W. TANG, and L. ZECHMEISTER, *Arch. Biochemistry* **10**, 113 (1946).

<sup>1</sup> Cf. V. N. LUBIMENKO, *Mém. Acad. Sci. Pétrograd*, VIII. s. 33, No. 12 (1916). – L. ZECHMEISTER and L. CHOLNOKY, *Liebigs Ann. Chem.* **465**, 288 (1928). – R. KUHN and W. WIEGAND, *Helv. chim. acta* **12**, 499 (1929).