

Tafel 11. Vergleich von Zellwolle und carboxylierter Zellwolle bei Abbau mit Luft (0° ; $c = 6$).

Zeit Min.	Z_η	$\frac{P}{K_m} = 5 \times 10^4$	$1/P \times 10^3$	$k_1 \times 10^5$ nach (7)
1.) Zellwolle				
0	0.135	270	3.70	—
20	0.119	238	4.20	2.5
100	0.102	204	4.90	1.2
400	0.075	150	6.67	0.75
2.) Carboxylierte Zellwolle (1 CO_2H auf 20 Glucosereste).				
0	0.125	250	4.0	—
20	0.115	230	4.35	1.75
100	0.104	208	4.80	0.80
400	0.080	160	6.25	0.56

gemacht worden sind. Man erkennt ferner aus den Versuchen, daß auch in der Zellwolle Lockerstellen enthalten sind.

Schließlich bleibt noch die Frage der Sauerstoffüberträger ungelöst, die in den Reaktionsschemata I bis IV mit X und Y bezeichnet sind. Die naheliegende Annahme, daß die in Lösung vorhandenen Kupfer-Ionen (bzw. die komplexen Ionen) als Überträger wirken, ist durch den in Tafel 7 dargestellten Versuch widerlegt. Da wir jetzt die Versuchsmethode beherrschen und auch für die theoretische Behandlung des Problems die Grundlagen gegeben sind, hoffen wir, durch entsprechende Versuche diese noch offenen Fragen in absehbarer Zeit lösen zu können.

56. Walter Hückel und Hans Harder: Die Oberflächenspannung einiger alicyclicischer Kohlenwasserstoffe.

[Aus dem Pharmakologischen und Mineralogischen Institut der Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 5. März 1947.)

Es werden die Oberflächenspannungen von Cyclohexan, Cyclohexen, Δ^1 -Methylcyclohexen, Tetralin, Cyclopentan und Cyclopenten sowie von Cyclopentanol und Cyclohexanol bei verschiedenen Temperaturen mitgeteilt.

Aus der Oberflächenspannung des Cyclohexans bei verschiedenen Temperaturen hat F. M. Jaeger¹⁾ die Eötvös-Konstante 3.2 berechnet. Da der Hexahydrobenzylalkohol²⁾ und auch das *trans*-Dekalin³⁾ eine zwar nicht so hohe, aber doch deutlich über dem Normalwert 2.1 liegende Eötvös-Konstante besitzen, schien eine Nachprüfung des Jaegerschen Wertes erwünscht. Eine solche hat inzwischen im Rahmen einer zahlreiche Stoffe umfassenden Untersuchung Roselotte Grafe⁴⁾ vorgenommen; gleichzeitig unterzog sich W. Rothkegel der gleichen Aufgabe, konnte aber wegen der Zeitumstände

¹⁾ Ztschr. anorg. allgem. Chem. 101, 109 [1917].

²⁾ W. Hückel u. G. Huhn (mit U. Wenzke), Ztschr. physik. Chem. 193, 132 [1943].

³⁾ W. Hückel, Suomen Kemistilehti 17 B, 7 [1944]. Das dort erwähnte Cyclohexan hatte den Schmp. 6.0° statt 6.4°.

⁴⁾ Nova acta Leopoldina 12, 141 [1942].

nicht die letzte Kontrolle an seine Messungen anlegen, welche zu einem Werte führten, der nur etwas unterhalb des von Jaeger gefundenen lag und nicht mit dem von Grafe übereinstimmte. Deshalb hat neuerdings der eine von uns (Ha.) mit größter Sorgfalt die Oberflächenspannung für das Cyclohexan und einige andere Kohlenwasserstoffe bei verschiedenen Temperaturen, teilweise bis -34° herab, gemessen.

Zwischen den Werten von Harder und Grafe bestehen teilweise recht erhebliche Differenzen; sie wirken sich besonders in der Eötvös-Konstanten aus, die Grafe im allgemeinen nur für ein Temperaturintervall von 11° errechnet hat, während die Messungen Harders sich über einen großen Temperaturbereich erstrecken. In der sonst so ausführlich gehaltenen Arbeit Grafes sind die Originalwerte vielfach nur für eine Temperatur angegeben, außerdem die Temperaturkoeffizienten, so daß ein direkter Vergleich der Meßdaten nicht überall möglich ist. Es fehlen ferner Angaben über andere physikalische Konstanten, die ein Urteil über die Reinheit der untersuchten Verbindungen ermöglichen; diese sind meist nur durch mehrmalige Destillation gereinigt worden⁵⁾. Beim Cyclohexan und Cyclohexanol fehlt die hier so wichtige Angabe des Schmelzpunktes. Es dürften daher die Discrepanzen im wesentlichen auf der ungenügenden Reinheit der Substanzen von Grafe beruhen. In der Arbeit von Grafe ist auch nichts über die Art der Temperaturmessung, deren Genauigkeit für die Berechnung der Eötvös-Konstanten sehr wichtig ist, gesagt.

Das Ergebnis unserer Messungen ist kurz folgendes:

Cyclohexan hat keine abnorme Eötvös-Konstante; sie liegt allerdings bei gewöhnlicher Temperatur mit 2.38 ein wenig höher als bei den meisten nicht assoziierten Stoffen. Durch Zusatz von nur 0.63% Benzol wird sie auf 2.5 erhöht. Es ist also wahrscheinlich, daß die noch höheren Konstanten, die Rothkegel und erst recht Jaeger gefunden hatten, auf Beimengungen aromatischer Kohlenwasserstoffe zurückzuführen sind. Der niedrigere Wert von Grafe ist vielleicht durch die Anwesenheit von alicyclischen Homologen bedingt, da hier das Cyclohexan nicht durch Ausfrieren gereinigt worden war.

Cyclohexen besitzt bis 0° herab den fast normalen Wert 2.2, der dann bis -34° etwas ansteigt: Δ^1 -Methylcyclohexen, das wir bis 2° herab verfolgten, hat den Wert 2—1.9, Tetralin 2.2—2.1. Gemische von Cyclohexan und Cyclohexen folgen der Mischungsregel. Cyclopentan, dessen Konstante in der Nähe seines Siedepunktes mit 2.3 fast ebenso hoch liegt wie beim Cyclohexan, zeigt bis -34° herab einen nicht unbeträchtlichen Anstieg bis auf 2.8, desgl. Cyclopenten; Gemische folgen auch hier wieder der Mischungsregel. Cyclopentanol und Cyclohexanol haben bis 100° eine innerhalb der Fehlgrenze recht konstant bleibende Eötvös-Konstante von 1.8, wie beim β -Phenyl-äthylalkohol und α - β -Tetralol also reichlich hoch für mäßig assoziierte Alkohole; von den Abnormitäten des α - und β -Indanols mit ihren viel zu hohen Konstanten⁶⁾ ist hier nichts zu merken. Die von Grafe angegebenen niedrigen Konstanten werden nicht bestätigt.

⁵⁾ Cyclopentan beispielsweise (und anscheinend auch Cyclopentanol) ist ein technisches Präparat gewesen, das nur durch Destillation über Natrium gereinigt worden ist; wie schwierig manchmal technische Präparate zu reinigen sind, haben wir selbst beim Cyclohexen festgestellt, das selbst durch oftmalige Destillation über Natrium unter Luftabschluß nicht rein zu erhalten war, obwohl es den richtigen Siedepunkt und die richtige Dichte besaß. ⁶⁾ W. Hückel u. U. Wenzke, Ztschr. physik. Chem. 198, 132 [1943].

Da es sich bei den untersuchten Kohlenwasserstoffen um nicht assoziierte Flüssigkeiten handelt, deren Eötvös- „Konstanten“ weder ganz temperaturunabhängig noch unter sich ganz gleich sind, hat es keinen Sinn, einen Normalwert der Konstanten mit 2 Dezimalen, z. B. 2.12, anzugeben, wie es in manchen Lehrbüchern geschieht. Schon eine Dezimale bei 2.1 ist eigentlich zuviel.

Den Herren Frey und Correns danken wir für die Gastfreundschaft, die sie uns in ihren Instituten bei der Durchführung der Arbeit gewährten.

Beschreibung der Versuche.

Zur Messung der Oberflächenspannung wurde die von S. Sugden⁷⁾ beschriebene Apparatur benutzt, die mit der Methode des maximalen Blasendrucks arbeitet. Für die Messungen unter 0° wurde sie durch den von A. Simon⁸⁾ beschriebenen automatischen Kryostaten ergänzt, außerdem wurde eine Anordnung zur Zuführung von Stickstoff getroffen, um eine Autoxydation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu vermeiden. Für Messungen oberhalb Zimmertemperatur wurde das Aufnahmegeräß für die Flüssigkeit in ein Temperaturbad getaucht, dessen Temperatur je nach Bedarf durch siedenden Äther, siedendes Aceton, Methanol, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder Wasser konstant gehalten wurde. Die Temperatur wurde mit einem in Zehntel Grade eingeteilten, korrigierten Thermometer auf $\pm 0.05^\circ$ genau gemessen. Der maximale Druck im Manometer wurde durch Mittelwertbildung aus 3 Einzelmessungen, die nicht mehr als 0.04 Torr voneinander abweichen durften, erhalten. Bei einem Capillarradius von 0.005 cm und Cyclohexan als Maßflüssigkeit entspricht diese Genauigkeitsgrenze 0.04% oder 0.01 Dyn/cm in der Oberflächenspannung. Diese wurde gegen trocknen Stickstoff gemessen, der durch Pyrogallol von Sauerstoff befreit war. Als Eichflüssigkeit diente Benzol. Die Eintauchtiefe der Capillare ließ sich mit der Genauigkeit von ± 0.005 cm einstellen, was bei einer Dichte von 0.8 und einer Oberflächenspannung von 25 Dyn/cm wie bei der Druckmessung 0.04% Fehler entspricht. Die Manometerablesung ließ sich durch Anwendung des Kathetometers auf 0.002 cm genau durchführen, das entspricht mit Cyclohexan als Manometerfüllung einem Fehler von 0.02%. Die capillare Erhebung des Aufnahmegerätes kommt in einer Druckverminderung zur Geltung, die für einen Radius von 20 mm und bei einer Oberflächenspannung von 25 Dyn/cm bei etwa 2 Dyn/cm liegt. Berechnet man sie nicht bei jeder Messung besonders, sondern addiert zum Maximaldruck 2 Dyn/cm, so hat man hier mit einem Fehler von 0.01% zu rechnen. Bei der Messung der Temperatur auf 0.05° und einem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung von 0.12 Dyn/cm je Grad ist ein Fehler von 0.02% möglich. Wirken alle möglichen Fehler in der gleichen Richtung, so beträgt der Maßfehler 0.13%; man wird also mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von 0.1%, d. i. bei 25 Dyn/cm ± 0.02 bis 0.03 Dyn/cm zu rechnen haben.

Die Berechnung der Eötvös-Konstanten wird besonders stark von der Genauigkeit der Temperaturmessung beeinflußt; unter Berücksichtigung des möglichen Maßfehlers bei der Oberflächenspannung ergibt sich im ungünstigsten Falle ein Fehler von 0.7%, das sind bei einem Werte von 2.1 2 Stellen der zweiten Dezimalen. Die Genauigkeit der Dichtemessung, die man für die Berechnung der molaren Oberflächenergie braucht, fällt praktisch nicht ins Gewicht, da sie leicht bis auf die 4. Dezimale genau durchführbar ist. Die Dichten wurden in einem Volumeter von etwa 5 ccm Inhalt, das mit einer etwa 1 mm weiten, dickwandigen Capillare versehen war, bestimmt.

Besondere Aufmerksamkeit wurde der Reinheit der untersuchten Stoffe geschenkt. Diese wurden erst dann als rein angesehen, wenn sich die Oberflächenspannung der bereits hochgereinigten Substanz bei einer nochmaligen Reinigung nicht mehr änderte.

⁷⁾ Journ. chem. Soc. 121, 858 [1922].

⁸⁾ B. 60, 568 [1927].

Cyclohexan: Die Reinigung erfolgte durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure, Waschen mit Lauge, Trocknen über Natriumsulfat, Kochen über Natrium, dreimaliges Ausfrierenlassen und nochmalige Destillation über Natrium.

Schmp. +6.4°; Sdp.₇₅₅ 80.7°; d^{16.0}₄ 0.7823, d^{46.0}₄ 0.7540, d^{77.0}₄ 0.7241; n_D^{14.8} 1.4292.

Cyclohexanol: Die Reinigung wurde durch Schütteln mit Natriumhydrogensulfatlösung, Aussalzen, Extrahieren mit Äther, Trocknen über Natriumsulfat, Fraktionieren und Ausfrierenlassen vorgenommen, bis der Schmp. 22.8° erreicht war.

Sdp.₇₆₀ 160.5°; d^{19.5}₄ 0.9509, d^{57.0}₄ 0.9203, d^{80.2}₄ 0.9010.

Cyclohexen: Darstellung durch Wasserabspaltung aus Cyclohexanol⁹⁾ mit konz. Schwefelsäure, Trocknen über Calciumchlorid, 2-stdg. Kochen über Natrium, zweimaliges Fraktionieren über Natrium in einer Stickstoffatmosphäre.

Sdp.₇₆₀ 83.2°; d^{19.0}₄ 0.8481, d^{14.7}₄ 0.8158, d^{46.0}₄ 0.7855, d^{77.6}₄ 0.7564; n_D^{14.7} 1.4495.

Δ¹-Methylcyclohexen (W. Rothkegel): Es wurde aus *o*-Methyl-cyclohexanol durch Behandeln mit Kaliumhydrogensulfat und Destillieren des Reaktionsprodukts über Natrium erhalten. Sdp.₇₆₀ 111°.

Tetralin (W. Rothkegel): Technisches Tetralin wurde nach G. Schroeter sulfuriert und aus dem gereinigten Natriumsalz der Sulfinsäure-(1) und -(2) durch Hydrolyse mit 72-proz. Schwefelsäure und überhitztem Wasserdampf rein gewonnen; nach der Destillation über Natrium Sdp.₁₂ 95°.

Cyclopentanol: Cyclopentanon wurde mit Raney-Nickel hydriert. In 10 Stdn. war die Hydrierung von 20 g Keton mit 3 g Katalysator beendet; der Katalysator konnte sechsmal benutzt werden, nachdem er zwischendurch mit einigen Tropfen Lauge aktiviert worden war. 0.5 g Platinmehrhydrierten 20 g Keton in 48 Stdn. und waren dann nicht mehr brauchbar, 0.58 g Platinoxyd in 32 Stdn.; durch Schütteln mit Sauerstoff konnte dieses wieder aktiviert werden. Eine merkliche Weiterhydrierung zum Kohlenwasserstoff findet in keinem Falle statt.

Sdp.₇₃₂ 139.5°; d^{17.2}₄ 0.9484, d^{57.2}₄ 0.9186, d^{80.4}₄ 0.9004; n_D^{19.0} 1.4525.

Cyclopenten: Es wurde durch Auftröpflassen von 50 g Cyclopentanol auf 100 g Diphosphorpanoxyd, das sich in einem mit Fraktionieraufsatzen versehenen, gelinde erwärmteten Kolben befand, dargestellt, in stark gekühlter Vorlage aufgefangen und über Natrium im Stickstoffstrom zweimal destilliert; Ausb. 50%.

Sdp.₇₅₅ 44.0—44.2°; d^{13.8}₄ 0.8048, d^{16.2}₄ 0.7748, d^{35.0}₄ 0.7560; n_D^{17.5} 1.4233.

Cyclopentan: Es wurde aus Cyclopenten durch Hydrierung mit Raney-Nickel gewonnen.

Sdp.₇₆₀ 48.5°; d^{17.0}₄ 0.7802, d^{13.6}₄ 0.7511, d^{35.2}₄ 0.7300; n_D^{17.5} 1.4073.

Benzol als Eichflüssigkeit wurde auf die übliche Weise, schließlich durch dreimaliges Ausfrieren gereinigt: Schmp. 5.5°.

⁹⁾ Nach Org. Syntheses, Sammelbd., S. 177.

Messungen¹⁰⁾

t°	γ	k	t°	γ	k
Cyclohexan			Cyclohexen		
6.4	26.96		-34.0	33.55	
16.3	25.89 (25.25)	2.37	-19.0	31.61	2.33
35.5	23.24 (23.31)	2.38 (1.82)	0.0	29.13	2.28
56.8	20.79	2.32	15.2	27.23	2.21
76.8	18.61	2.17	35.8	24.76	2.17
			56.8	22.23	2.26
			76.0	20.09	2.14
Cyclohexan : Cyclohexen					
9 : 1			1 : 9		
+ 0.0	27.85		0.0	28.97	
15.8	25.85	2.35	15.1	27.10	2.21
34.5	23.53	2.36	36.0	24.56	2.19
57.0	20.93	2.24	56.8	22.07	2.26
76.8	18.76	2.15	75.0	20.03	2.15
4 : 1			1 : 4		
0.0	27.96		0.0	28.82	
15.0	26.09	2.30	16.2	26.79	2.24
35.5	23.60	2.29	35.0	24.54	2.22
57.0	21.08	2.27	56.8	21.90	2.25
75.0	19.09	2.18	77.6	19.64	2.14
1 : 1			Cyclohexan + 0.63% Benzol		
0.0	28.97		15.3	25.90	
15.1	27.10	2.21	35.5	23.29	2.49
36.0	24.56	2.19	57.4	20.86	2.28
56.8	22.07	2.26	76.4	18.60	2.24
75.0	20.03	2.15			
Cyclopentan			Cyclopenten		
-34.2	30.69		-34.2	31.26	
-17.0	27.89	2.79	-13.2	27.68	2.80
- 1.0	25.45	2.65	17.0	23.21	2.48
17.2	22.97 (22.81)	2.37	34.9	20.92	2.17
35.0	20.68 (20.80)				
Cyclopentanol			Cyclohexanol		
18.3	33.21 (32.94)	1.75 (0.97)	19.1	33.52 (34.70)	1.80 (0.88)
34.9	31.49 (31.79)	1.74	34.7	31.96 (33.76)	1.79
57.6	29.20	1.76	57.1	29.79	1.81
80.5	26.89	1.77	80.4	27.54	1.82
99.3	25.04		99.1	25.76	
Δ^1 -Methylcyclohexen ¹¹⁾			Tetralin ¹¹⁾		
2.0	25.32		3.0	35.23	
31.0	22.62	1.85	33.0	32.44	
61.0	19.85	1.92	62.0	29.67	2.15
91.0	17.08	1.97	89.0	27.03	2.19

¹⁰⁾ Die eingeklammerten Werte sind aus den Angaben von R. Grafe für die betreffenden Temperaturen extrapoliert.

¹¹⁾ Diese Messungen von W. Rothkegel können nicht den gleichen Grad von Genauigkeit beanspruchen wie die übrigen. Die Temperatur wurde bei ihnen mit einem Ultrathermostaten von Höppler auf $\pm 0.003^\circ$ konstant gehalten.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Clemens Schöpf, Darmstadt; für den Anzeigenteil:
Anton Burger, Berlin-Tempelhof, Attilastr. 16. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim a. d. Bergstr. und
Berlin. (Lizenz US-W-1113 Eduard Kreuzhage, Weinheim a. d. Bergstr.). Druck: Druckerei
Winter, Heidelberg. Auflage 5000