

Spectre IR. (optique de LiF): 3039 (f); 3001 (f); 2956–2935–2915 (bande crénelée, F); 2838 (F); 2536 (mf); 2053 (m); 1895 (mf); (optique de NaCl): 1592 (F); 1558 (mF); 1501 (FF); 1453–1433 (bande crénelée, F); 1370 (mf); 1337 (f); 1285 (F); 1238 (FF); 1168 (F); 1104 (mF); 1031 (FF); 970 (m); 936 (f); 832 (FF); 810 (f); 797 (mF); 767 (f); 716 (f).

*cis-anéthole*. 31 g de déhydro-anéthole, 50 ml d'alcool 96% et 0,2 g de palladium à 5% sur charbon avec 0,05 g de quinoléine ont été secoués dans l'hydrogène à 20° à la pression atmosphérique (726 mm) jusqu'à fixation de 1,1 éq. mol. H<sub>2</sub> (5850 ml), ce qui a demandé 40 min. Le produit a été fractionné par distillation, donnant: a) 2,7 g; Eb. 61–62°/2,5 Torr;  $d_4^{20} = 0,9438$ ;  $n_D^{20} = 1,5198$ ; dont le spectre IR. est sensiblement identique à celui du dihydro-anéthole (-estragole)<sup>2)</sup>; et après 2,2 g de fractions intermédiaires: b) 24,5 g; Eb. 63–65°/2,5 Torr;  $d_4^{20} = 0,9889$ ;  $n_D^{20} = 1,5550$ ; dont le spectre IR. est la superposition de ceux du *cis*-anéthole et du *trans*-anéthole. La teneur en ce dernier, d'après l'absorption de 964 cm<sup>-1</sup>, était de 5 à 6%. La chromatographie de partition vapeurs-liquide a indiqué 1,5% de dihydro-anéthole, 93% de *cis*-anéthole et 5,5% de *trans*-anéthole.

Le produit redistillé à travers une colonne à bande tournante (ABEGG-BÜCHI) a donné 18 g de *cis*-anéthole sensiblement pur (99% par CPVL), dont le spectre IR. est identique à celui précédemment publié<sup>2)</sup>.

#### SUMMARY

The stereospecific hydrogenation of dehydro-anethole (p-anisyl-prop-1-yne) gives *cis*-anethole having the characteristics previously described by the author and his collaborators.

Laboratoires de recherches de  
L. GIVAUDAN & CIE S.A., Vernier-Genève

### 30. Die Messung der Oberflächenspannung bei verschiedener Oberflächenbildungsgeschwindigkeit

von K. Berneis<sup>1)</sup> und R. Signer

(28. XI. 59)

In einer früheren Publikation<sup>2)</sup> wurde ein Viskosimeter für kleine Strömungsgradienten beschrieben, bei dem die Geschwindigkeit einer kurzen Flüssigkeitssäule in einer Kapillaren gemessen wird, die zur Horizontalebene einen kleinen Winkel  $\alpha$  von Null bis zu einigen Graden bildet. Die Bewegung der Flüssigkeitssäule ist durch die Schwerkraft und durch eventuell vorhandene Oberflächenspannungsdifferenzen an den beiden Säulenenden bedingt. In der erwähnten Publikation wurde gezeigt, wie der Einfluss der Oberflächenspannung auf die Fliessgeschwindigkeit bei der Viskositätsberechnung eliminiert werden kann.

Wie man mit diesem Gerät auch den zeitlichen Gang der Oberflächenspannung ermitteln kann, wurde in einer weiteren Publikation<sup>3)</sup> beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit wird nun gezeigt, wie aus den Geschwindigkeiten verschieden langer Flüssigkeitssäulen unter Variation des Winkels  $\alpha$  auch der Gang der Oberflächenspannung mit der Oberflächenbildungsgeschwindigkeit bestimmbar ist.

<sup>1)</sup> Jetzige Adresse: SCHWEIZ. TEERINDUSTRIE AG., Pratteln.

<sup>2)</sup> R. SIGNER & K. BERNEIS: Makromol. Chem. 8, 268 (1952).

<sup>3)</sup> R. SIGNER & K. BERNEIS: Z. Naturforschg. 12b, 261 (1957).

In den Fig. 1 und 2 sind die beobachteten Geschwindigkeiten  $v$  (in cm pro sec) verschieden langer Säulen von zwei Flüssigkeiten als Funktion von  $\sin \alpha$  eingetragen, nämlich von handelsüblichem reinem, aber nicht besonders getrocknetem Toluol, und von einer Mischung aus neun Gewichtsteilen Wasser und einem Gewichtsteil Äthylalkohol<sup>4)</sup>. Der Radius der Kapillare betrug  $0,0468 \pm 0,0002$  cm, die Mess-temperatur  $20^\circ$ . Vor der Messung jeder Fliessgeschwindigkeit wurde die Säule durch

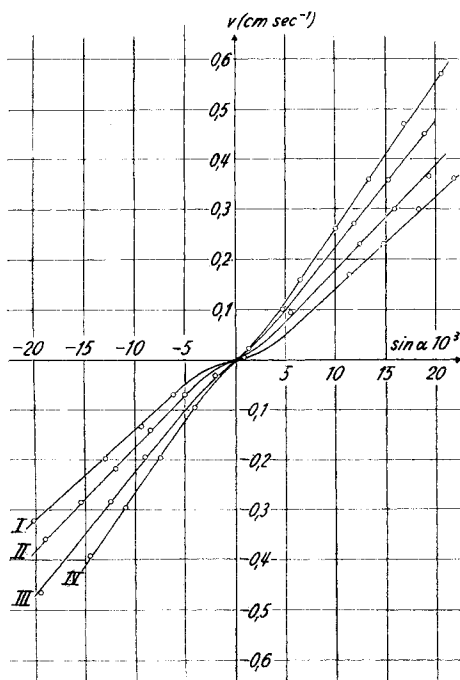


Fig. 1. Fliessgeschwindigkeiten  $v$  von Toluolsäulen in Abhängigkeit von  $\sin \alpha$ . Säulenlängen: 1,68 cm (I), 2,16 cm (II), 3,46 cm (III), 4,90 cm (IV)

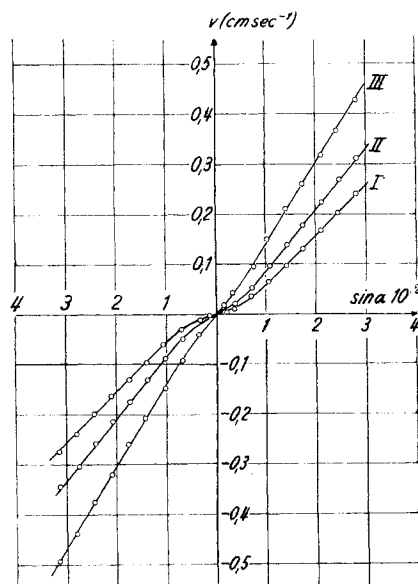


Fig. 2. Fliessgeschwindigkeiten  $v$  von Säulen der Wasser-Alkohol-Mischung in Abhängigkeit von  $\sin \alpha$ . Säulenlängen: 1,87 cm (I), 3,08 cm (II), 11,00 cm (III)

geeignete Neigung der Kapillare in dieser langsam hin und her bewegt, um eine gleichmässige Benetzung der Kapillarenwand zu erzielen. Dann wurde die Säule durch Einstellen des Winkels  $\alpha = 0^\circ$  am einen Kapillarende ruhen gelassen, um die Oberflächenspannung der Flüssigkeitshaut vor der Säule auf den Endwert absinken zu lassen. Hierzu sind bei Toluol 50 Min., bei Nitrobenzol 20 Min. und bei der Wasser-Alkohol-Mischung 2 Min. erforderlich. Je nach dem Winkel  $\alpha$ , den man hierauf einstellt, bewegt sich die Säule mit geringerer oder grösserer Geschwindigkeit und bildet am hintern Ende eine neue Oberfläche, deren Bildungsgeschwindigkeit ebenfalls vom Winkel abhängig ist. Wenn nun die am vordern Säulenende verschwindende, ausgealterte, und die am hintern Säulenende mit bestimmter Geschwindigkeit sich bil-

<sup>4)</sup> Es findet sich ein weiteres derartiges Fliessdiagramm von Nitrobenzol in Makromol. Chem. 8, 268 (1952), und noch weitere in der Diss. von K. BERNEIS: Entwicklung eines Viskosimeters für kleine Fliessgeschwindigkeiten, Bern 1952.

dende Oberfläche verschiedene Oberflächenspannungen aufweisen, wird auch die Oberflächenspannungsdifferenz  $\Delta\sigma$  die Geschwindigkeit  $v$  mitbedingen.

Die Fliessgeschwindigkeit  $v$  ist nach folgender Gleichung

$$v = \frac{v d L \sin \alpha - \Delta \sigma \cdot 2/r}{\eta (k + 8 L/r^2)}$$

verknüpft mit der Säulenlänge  $L$ , dem Kapillarradius  $r$ , dem Winkel  $\alpha$ , der Viskosität  $\eta$ , der Dichte  $d$ , der Erdbeschleunigung  $g$ , der Oberflächenspannungsdifferenz  $\Delta\sigma$  und einer Konstanten  $k$ , welche die Strömung in den Menisken berücksichtigt. Aus den Fig. 1 und 2 sieht man, dass für jede Säulenlänge die äusseren Stücke der

Tabelle.  $\eta$ - und  $k$ -Werte verschiedener Flüssigkeiten

Flüssigkeit	$\eta$ in Poise	Säulenlänge $L$ in cm	$k$ in $\text{cm}^{-1}$		$L'$ in cm
			Einzelwerte	Mittelwert	
Toluol	0,0058	1,68	7400	7250	2,01
		2,16	7200		
		3,46	7210		
		4,90	7200		
Mischung von 9 g Wasser und 1 g Äthylalkohol	0,0151	1,87	4930	4910	1,35
		3,08	4900		
		11,00	4900		
Nitrobenzol	0,0198	1,67	11750	11800	3,26
		3,00	11800		
		4,58	11700		
		7,65	11600		
		15,30	12000		
Nitrobenzol nach Zusatz von 0,06 Gew.-Proz. Wasser	0,0198	1,87	11850	11820	3,27
		14,95	11800		
Nitrobenzol nach Zusatz von 0,33 Gew.-Proz. Wasser	0,0198	2,26	12300	11750	3,24
		4,90	11450		
		15,60	11500		

Kurven, die  $v$  als Funktion von  $\sin \alpha$  darstellen, Geraden sind. In diesen Bereichen ist also  $\Delta\sigma$  konstant. Die neue Oberfläche bildet sich also so rasch, dass die an die Kapillarwand abgegebene Flüssigkeitshaut die Oberflächenspannung einer frisch gebildeten Oberfläche aufweist und daher eine weitere Steigerung der Fliessgeschwindigkeit zu keiner zusätzlichen Änderung der Oberflächenspannung mehr führen kann.

Aus der Neigung der geraden Kurvenstücke lässt sich nach der obigen Gleichung bei bekanntem  $\eta$  für jede Säulenlänge  $k$  bestimmen, wobei  $\eta$  nach dem früher angegebenen Verfahren ebenfalls aus dem Fliessdiagramm ermittelt wird. In der Tabelle sind die  $k$ -Werte für verschiedene Flüssigkeiten angegeben.

Von allen Flüssigkeiten wurden sehr verschieden lange Säulen verwendet. Bei allen Systemen ist  $k$  unabhängig von  $L$ , was die obige Formel bestätigt. Man kann den  $k$ -Werten folgende anschauliche Bedeutung geben. Wenn man im Ausdruck  $(k + 8 L/r^2)$  die Länge  $L$  so gross wählt, dass der zweite Term gleich dem ersten wird, hat man jene Länge bestimmt, bei der im Innern einer Säule gleichviel Reibungs-

Wenn das  $k$  für eine Flüssigkeit bestimmt ist, kann mit der obigen Gleichung aus jedem Wertepaar von  $v$  und  $\sin \alpha$  die Oberflächenspannungsdifferenz  $\Delta\sigma$  an den beiden Säulenenden ermittelt werden. Die Fig. 3 zeigt diese Grössen für die fünf arbeit geleistet wird, wie bei der Strömung in den Menisken. Diese Längen  $L'$  sind in der Tabelle in der letzten Kolonne ebenfalls aufgenommen.

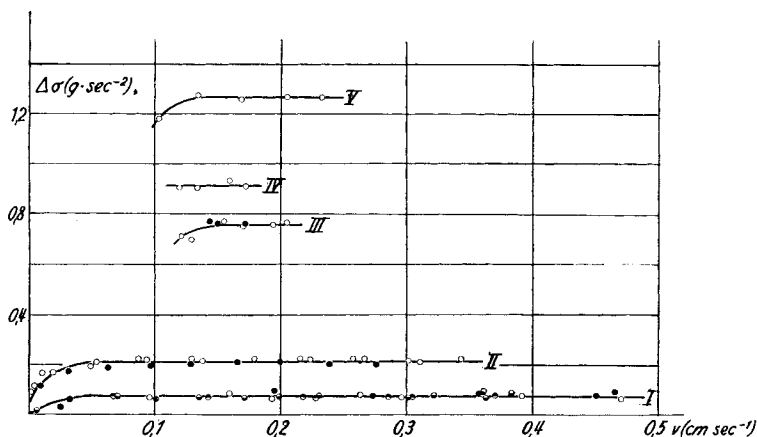


Fig. 3. Oberflächenspannungsdifferenzen bei verschiedenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit der Fliessgeschwindigkeiten  $v$

- I Toluol: ● Säulenlänge 1,68 cm    ● Säulenlänge 3,46 cm  
           ○ Säulenlänge 2,16 cm    ○ Säulenlänge 4,90 cm  
 II Wasser-Alkohol-Mischung: ● Säulenlänge 1,87 cm; ○ Säulenlänge 3,08 cm  
 III Nitrobenzol: ○ Säulenlänge 1,67 cm; ● Säulenlänge 3,00 cm  
 IV Nitrobenzol mit 0,06% Wasser: ○ Säulenlänge 1,87 cm  
 V Nitrobenzol mit 0,33% Wasser: ○ Säulenlänge 4,90 cm

Flüssigkeiten der Tabelle in Abhängigkeit von der Fliessgeschwindigkeit, oder, wenn  $v$  mit  $2\pi$  multipliziert wird, als Funktion der Oberflächenbildungsgeschwindigkeit der Dimension  $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ . Für die Bestimmung des  $\Delta\sigma$  sind die kürzeren Säulen geeigneter, wie aus der obigen Formel zu ersehen ist. Die  $\Delta\sigma$ -Werte sind bei jeder Substanz unabhängig von der Säulenlänge. Die Oberflächenspannungsdifferenz zwischen sehr rasch gebildeter und ausgealterter Oberfläche ist bei Toluol nur etwa ein Drittelprozent des stationären Oberflächenspannungswertes. Trotzdem sind die  $\Delta\sigma$ -Werte mit dem beschriebenen Verfahren genau bestimmbar. Ob es sich bei den beobachteten Effekten um Unterschiede in der freien Energie in den Phasengrenzen zwischen Glas und Flüssigkeit oder Flüssigkeit und Gas handelt, lässt sich vorerst nicht entscheiden.

Die Arbeit wurde durch Mittel aus dem Projekt Nr. 1472 des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ermöglicht (Erforschung der zwischenmolekularen Kräfte in organischen Verbindungen).

#### SUMMARY

From the rate of flow of a short liquid column in a slightly inclined capillary the difference in surface tension at the two ends of the column is determined by its relation to the rate of formation of new liquid surface.

Institut für organische Chemie der Universität Bern