

Äther wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Komplexsalz löste sich in salpetersäure-haltigem Wasser und in viel Wasser.

0.8160 g Sbst.: 0.2403 g AgCl. — Ber. Ag 22.38. Gef. Ag 22.16.

b) Bis- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Dipyridylsilber-(II)-persulfat,  $[(C_5H_4N.NH_4C_5)_2Ag]S_2O_8 + 1 H_2O$ . Versetzt man die Lösung des Bis- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Dipyridylsilbernitrat in viel Wasser mit überschüssiger 1.5-proz. Kaliumpersulfat-Lösung, so scheidet sich beim Stehen allmählich ein schokoladenbrauner, feinblättriger Niederschlag ab, der nach dem Absitzen wie oben isoliert und getrocknet wurde. Ausbeute 80% d. Th. Dieses Komplexsalz des 2-wertigen Silbers ist sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und wird auch durch Säuren, wie verd. Salpetersäure, erst nach längerem Erwärmen aufgenommen. Dabei verblaßt die anfänglich rubinrote Farbe fast vollständig, ein Zeichen der stattfindenden Zersetzung. Chinolin löste relativ leicht; mit Ammoniak erfolgte stürmische Gasentwicklung unter Entfärbung.

Das Ag wurde wie üblich als AgCl, das  $S_2O_8$  als  $BaSO_4$  gefällt. — 0.3356 g Sbst.: 0.0574 g Ag, 0.1001 g  $S_2O_8$ . — 0.2820 g Sbst.: 0.0483 g Ag, 0.0842 g  $S_2O_8$ .

Ber. Ag 17.13.  $S_2O_8$  30.5.  
Gef. „ 17.11, 17.13, „ 29.83, 29.86.

#### 141. H. Kroepelin und E. Vogel: Über die Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf Ölsäure und Paraffinöl<sup>1)</sup> (mitbearbeitet von H. Pfeiffer).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 18. März 1935.)

Obwohl die Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf Ölsäure schon mehrfach untersucht war<sup>2)</sup>, haben wir vor einigen Jahren<sup>3)</sup> diese Reaktion nochmals in den Kreis unserer Aufgaben einbezogen. Wir wollten uns im Hinblick auf schwierigere Hydrierungen an einem einfacheren Modell über die Reaktionsfähigkeit des atomaren Wasserstoffes unterrichten. Dabei zeigte sich, daß die hier vorliegenden Verhältnisse eine besondere Untersuchung erforderten.

Wir erzeugten den atomaren Wasserstoff anfangs durch Glühentladung nach Wood-Bonhoeffer<sup>4)</sup> (Druck etwa 0.5 mm Hg, 100 mA). Die Ölsäure (reinste von Merck) befand sich auf kleinen Glasschälchen, die zu 4—6 übereinander angeordnet waren; sie hingen in einem U-förmigen Reaktionsrohr, dessen einer Schenkel durch einen Schliff von oben zugänglich war. Die Wände des Reaktionsrohres wurden zur Vermeidung der Rekombination der H-Atome mit Phosphorsäure benetzt. Die Einwirkungsdauer war im allgemeinen 20—40 Min. Das Auswechseln der Schälchen dauerte im ganzen bis zum Wieder-in-gang-setzen der Entladung nur 10 Min., weil

<sup>1)</sup> Größtenteils vorgetragen in der Sitzung der Deutschen Chem. Gesellschaft am 13. 11. 1933.

<sup>2a)</sup> z. B. W. Nagel u. E. Tiedemann, *Wissensch. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern*, VIII, 187 [1929].

<sup>2b)</sup> v. Bogdandy, Polanyi u. Veszi, *Angew. Chem.* **46**, 15 [1933].

<sup>3)</sup> H. Kroepelin, *Angew. Chem.* **45**, 539 [1932].

<sup>4)</sup> K. F. Bonhoeffer, *Ztschr. physikal. Chem.* **113**, 199 [1924].

durch einen besonderen Hahn die Apparatur auf Wasserstrahl-Vakuum ausgepumpt und erst danach an die Hochvakuum-Pumpen angeschlossen wurde.

Das Fortschreiten der Reaktion kann man an dem aufeinanderfolgenden Festwerden der Schälchen-Inhalte verfolgen. Die Ölsäure erwärmt sich während der Behandlung, jedoch kaum viel über 40°. Anfangs wurden nur die Glasschälchen mit Benzol abgekocht, die Lösung filtriert und eingedampft. Nach Abpressen des Reaktionsproduktes auf Tontellern verblieb eine rein weiße Substanz vom Schmp. 65°, die nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 69° der Stearinsäure zeigte. Auch Molekulargewicht und Säure-Zahl stimmten auf Stearinsäure. Die COOH-Gruppen waren also nicht reduziert worden; ein festes Polymerisationsprodukt, das in Benzol löslich gewesen wäre, war ebenfalls nicht entstanden.

Auffällig war, daß die Glasschälchen sich stets mit einer zähen, dünnen Haut überzogen, die in allen Lösungsmitteln unlöslich war. COOH-Gruppen waren in den Häutchen noch vorhanden, einen Schmelzpunkt zeigten sie nicht mehr. Wir sammelten diese Häutchen von einer ganzen Anzahl unserer Versuche, bis wir genügend Substanz für eine Analyse hatten. Die Verbrennungen stimmten sehr schlecht, es fehlten stets mehrere Prozent. Die Aufklärung dieses Polymerisations-Vorganges brachten dann Versuche mit Paraffinöl (s. unten).

Außer den Häutchen, die sie ebenfalls erwähnen, fanden Nagel und Tiedemann<sup>2)</sup>, daß noch ein anderes Polymerisat entsteht, das sie aber nicht weiter beschreiben. Uns interessierte daher besonders die eingehende Untersuchung dieses Stoffes, weil wir glaubten, dadurch einen näheren Einblick in den Reaktions-Mechanismus erhalten zu können.

Die Abtrennung dieses flüssigen Polymerisats von Öl- und Stearinsäure geschah durch Hochvakuum-Destillation, die bei möglichst niedrigen Temperaturen durchgeführt wurde, um etwaige therinische Zersetzung zu vermeiden. Der Destillations-Rückstand ist ein braunes, sehr zähes und klebriges Öl; es enthält zuweilen noch etwas Stearinsäure. Die Molekulargewichte liegen zwischen 1000 und 2000; sie sind stark konzentrations-abhängig: es stieg z. B. das aus der Siedepunkts-Erhöhung in Benzol berechnete Molekulargewicht eines bestimmten Polymerisats von 1700 bei 1.5% bis 2600 bei 3%. Von den ursprünglichen Doppelbindungen waren 54% hydriert. Auch ein Teil der COOH-Gruppen ist reduziert worden: das Äquivalentgewicht der polymeren Säure ist 370 gegen 282 der Ölsäure. Jedoch stimmen die Verbrennungen auch dieser Substanz nicht. Es fehlt stets etwa 1%, selbst wenn man die Werte für Ölsäure zugrunde legt. Dabei sollte das Polymerisat weniger Sauerstoff als die Ölsäure enthalten. Wenn wir auch dem Wasserstoff keinen Sauerstoff zugesetzt hatten, um die Wandkatalyse zu unterdrücken, da das die Phosphorsäure-Schicht besorgte, so hatten wir bestimmt kleine Mengen Sauerstoff im Entladungsrohr neben etwas Wasserdampf aus der Phosphorsäure. Die Fehlbeträge bei der Verbrennung rührten also wahrscheinlich von dem in der Entladung aktivierten und von der Ölsäure aufgenommenen Sauerstoff her. Es war nicht ausgeschlossen, daß auch bei der Polymerisation der Sauerstoff eine Rolle spielte, wenn auch die aufgenommenen Mengen nicht ausreichten, um das gefundene Molekulargewicht durch Bildung von Sauerstoff-Brücken zwischen den einzelnen Ölsäure-Molekülen zu erklären.

Um unter klaren Verhältnissen zu arbeiten, war es nötig, jede Spur Sauerstoff auszuschließen. Wir benutzten deshalb in der Folge eine Quelle<sup>5)</sup> atomaren Wasserstoffs, bei der die Aktivierung an einer glühenden Wolfram-Wendel erfolgt; auch die geringste Menge Sauerstoff hätte die Wendel sofort zerstört, so daß absolut sauerstoff-frei gearbeitet wurde.

Die Ergebnisse waren die gleichen wie mit dem in der Glimmentladung aktivierten Wasserstoff. Neben der Hydrierung beobachteten wir die gleiche Polymerisation zu einem dicken, braunen Öl. Unlösliche Häutchen entstanden nicht. Die Vorstellungen, die wir uns von dem Verlauf der Reaktion gemacht hatten, bestanden also zu Recht; aktiver Sauerstoff spielte keine entscheidende Rolle.

Durch die Arbeit Bonhoeffers und Hartecks<sup>6)</sup> ist bekannt, daß atomarer Wasserstoff auf gasförmige Kohlenwasserstoffe vorwiegend dehydrierend und spaltend wirkt. Unsere Versuche zeigen, daß auch in flüssiger Phase derartige Reaktionen auftreten. Der Polymerisation voraus geht anscheinend die Bildung eines Radikals nach dem Schema  $C_nH_{2n+2} + H = C_nH_{2n+1} + H_2$ ; 2 solcher Radikale können sich dann mit ihren freien Valenzen vereinigen. Der Doppelbindung teilen wir nicht die ausschlaggebende Rolle bei der Polymerisation der Ölsäure zu. Wenn diese Auffassung richtig ist, so folgt daraus, daß das Polymerisat noch Doppelbindungen enthalten muß, und daß auch flüssige gesättigte Kohlenwasserstoffe sich unter der Einwirkung von atomarem Wasserstoff polymerisieren müssen<sup>7)</sup>. Beide Folgerungen finden sich bestätigt. Die Anzahl der Doppelbindungen im Polymerisat, berechnet auf Ölsäure, weicht nicht sehr erheblich von der Anzahl der Doppelbindungen des nicht fraktionierten Reaktionsproduktes ab. Dieses steht in Widerspruch mit dem von Bogdandy, Polany und Veszi<sup>2b)</sup> vorgeschlagenen Mechanismus, der auf der Mitwirkung der einseitig hydrierten Doppelbindung beruht und ein gesättigtes Hydrierungsprodukt vom Mol.-Gew. 566 liefert. Eine besondere Stütze für ihre Auffassung sehen die genannten Verfasser darin, daß man stets ein Verhältnis Polymerisat : Stearinsäure = 2 : 1 findet (Nagel und Tiedemann<sup>2a)</sup>, Tiedemann bei Bogdandy, Polany und Veszi<sup>2b)</sup>). Auch wir haben zuweilen dieses Verhältnis gefunden; es ist aber nicht konstant, sondern offenbar temperatur-abhängig, und bei einem besonders sorgfältig durchgeführten Versuch erhielten wir ein ganz anderes Ergebnis. Wir hydrierten Ölsäure bei konstanter Temperatur von 40° und einem Druck von 23 mm Hg mit Wasserstoff, welcher 1.8% freie Atome enthielt. Das gesamte Destillat (7 g) enthielt noch 54% der anfänglichen Doppelbindung. An Polymerisat verblieben bei der Vakuum-Destillation 3.2 g. Das entspricht einem Verhältnis Polymerisat : Stearinsäure = 1 : 1. Die Verbrennung des Polymeren ergab 77.11% C, 12.09% H (für Ölsäure berechnet 76.6% C, 12.05% H). Der Brechungsindex war gestiegen auf  $n_D = 1.4780$  (Ölsäure  $n_D = 1.4648$ , 16°); Anzahl der Doppelbindungen 0.49 der ursprünglichen.

<sup>5)</sup> H. Kroepelin u. E. Vogel, Naturwiss. **20**, 821 [1932]; Dtsch. Reichs-Pat. 607115.

<sup>6)</sup> K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, Ztschr. physikal. Chem. **139**, 64 [1928].

<sup>7)</sup> Derartige Reaktionen dürften bei der Voltolisierung eine Rolle spielen.

Daß das Molekulargewicht von Paraffinöl unter der Einwirkung von atomarem Wasserstoff steigt, hatten wir bereits früher festgestellt<sup>9)</sup>. Auch diese Versuche haben wir mit der neuen Wasserstoff-Quelle wiederholt und die erhaltenen Produkte näher untersucht. (Inzwischen wurde die dehydrierende Wirkung von Wasserstoffatomen auf Paraffinöl auch von Bogdandy, Polany und Veszi<sup>2b)</sup> bestätigt.) Das benutzte Paraffinöl (pro injectione Merck) hatte ein mittleres Molekulargewicht von 380 und eine Jodzahl von 0.2. Nach der Behandlung mit atomarem Wasserstoff fanden wir ein mittleres Molekulargewicht von 535 und eine Jodzahl von 14.0, entsprechend 0.3 Doppelbindungen pro Mol. Ferner wurden Produkte erhalten mit Jodzahlen von 10.1, 10.4 und 15.3. Neben der Dehydrierung, die Radikale und damit Polymerisate erzeugt, geht also noch eine andere Reaktion einher, die zur Bildung von Doppelbindungen führt. Der Brechungsindex der Polymerisate liegt höher als der des unbehandelten Öls. Die höchsten, an polymeren Paraffinölen von uns beobachteten Molekulargewichte sind 800–850,  $n_D = 1.4972$  (unbehandeltes Öl:  $n_D = 1.4831$ ).

Es fällt auf, daß die Molekulargewichte bei den polymeren Paraffinölen soviel niedriger sind als bei den polymeren Ölsäuren. Wenn der von uns vorgeschlagene Reaktions-Mechanismus richtig ist, sollte man in beiden Fällen ähnliche Produkte erwarten. Die Abweichung wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Hydrierung der Doppelbindung mit atomarem Wasserstoff ein stark exothermer Vorgang ist. Die Dehydrierung einer Methylengruppe erfordert eine gewisse Aktivierungs-Wärme; diese kann durch die Reaktions-Wärme geliefert werden, die bei der Hydrierung frei wird und noch im Molekül steckt, wenn die Dehydrierungs-Reaktion eintritt.

Wie bereits oben erwähnt, haben wir niemals unlösliche Polymerisate beobachtet, wenn wir unter Sauerstoff-Ausschluß arbeiteten. Bei der Häutchen-Bildung muß also die Mitwirkung von aktivem Sauerstoff ausschlaggebend sein. Um unsere oben geäußerte Vermutung zu prüfen, daß die bei der Behandlung der Ölsäure entstandenen Häutchen überschüssigen Sauerstoff enthalten, setzten wir Paraffinöl jeweils 6 Stdn. dem Strom in der Glimmentladung aktivierten Wasserstoffs aus. In 15 Versuchen erhielten wir 52 mg Häutchen. Die Mikro-verbrennung ergab 74.93% C, 10.26% H. Es fehlen also 14.8%, die als Sauerstoff von den Häutchen aufgenommen wurden (bei Vergleichs-Versuchen in einem Strom von atomarem Sauerstoff war die Häutchen-Bildung bei Paraffinöl verhältnismäßig gering). Das bei der Häutchen-Bildung entstandene polymere Paraffinöl enthielt nur 2% Sauerstoff. Der gesamte reaktionsfähige Sauerstoff (vielleicht als Radikal  $O_2H$  bzw.  $OH$ ) wird also in der obersten, sehr dünnen Schicht verbraucht.

Unsere Beobachtungen über die geringe Reduktion der  $COOH$ -Gruppe stehen nicht im Einklang mit den Angaben des französischen Patents 728893<sup>8)</sup>, nach dem die Einwirkung von atomarem Wasserstoff eine besonders schonende Methode zur Reduktion von Carbonsäuren und ihren Derivaten darstellt. Es schien immerhin möglich, daß ein Ester sich anders verhält als eine Säure. Deshalb wurde festgestellt, wie sich Reduktion und Hydrierung beim Ölsäure-äthylester zueinander verhalten. Überraschenderweise ergab sich,

<sup>8)</sup> C. 1932, II 2369.

daß praktisch keine Reduktion eintritt; das Äquivalentgewicht der bei der Verseifung entstehenden Säure war nur unbedeutend höher geworden: der hydrierte Ester enthielt 0.20 bzw. 0.17 Doppelbindungen pro Mol, die Äquivalentgewichte waren 317 bzw. 340 (Ölsäure-ester 312).

Andere Fettsäure-ester haben wir nicht untersucht, da sich besonders auf festen Substanzen alsbald eine Haut bildet, die stark rekombinierend wirkt; durch die Rekombinations-Wärme verdampft allmählich die feste Substanz, wie es z. B. an den Paraffinen C<sub>31</sub> und C<sub>62</sub> beobachtet wurde.

Es wurden auch einige orientierende Versuche mit Olivenöl ausgeführt. Es ist schon bei 40-proz. Hydrierung und etwa 50° außerordentlich zähe, wird beim Abkühlen schmalzig; Geruch und Geschmack sind angenehm.

Hrn. Prof. Dr. Pummerer danken wir für die Unterstützung, die er unseren Arbeiten angedeihen ließ. Dem Nürnberger Sonderfonds für wissenschaftliche Arbeiten an der Universität Erlangen haben wir für die Bereitstellung von Mitteln zu danken, der eine von uns der Liebig-Stiftung für ein Stipendium. Hr. Dr. Meister hatte die Liebeshwürdigkeit, die Verbrennungen für uns zu machen.

## 142. K. Hess und W. Philippoff: Über die Konzentrations-Abhängigkeit der Zähigkeit bei Cellulose-estern<sup>1)</sup>.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 4. März 1935.)

### 1) Einleitung.

In vorangehenden Untersuchungen ist durch osmotische Messungen auf Grund von Dampfspannungs-Bestimmungen festgestellt worden, daß die Molekülgröße von Acetyl-cellulose (Grenzdextrin-acetate<sup>2)</sup>, Fraktionen von technischem Cellit<sup>3)</sup>) in Eisessig-Lösung konzentrations-abhängig ist. Die Änderung der Molekülgröße erfolgt nicht stetig mit der Konzentration, sondern stufenweise, indem beim Verdünnen bei bestimmten, für jedes Präparat charakteristischen Konzentrations-Werten zeitlich verfolgbare Änderungen beobachtet werden, die jeweils zu Molekülen der halben Größe führen. Bei ein und demselben Präparat wird demzufolge bei Konzentrations-Änderung in genügend weitem Bereich eine polymere Reihe durchlaufen, deren Glieder im Verhältnis geradzahlig Vielfacher von 2 stehen. So wurden für die früher beschriebenen beiden Grenzdextrin-acetate<sup>4)</sup> und für die Cellit-Fraktionen mit abnehmender Konzentration nacheinander die Molekülgrößen (C<sub>6</sub>)<sub>32</sub>, (C<sub>6</sub>)<sub>16</sub>, (C<sub>6</sub>)<sub>8</sub>, (C<sub>6</sub>)<sub>4</sub> und (C<sub>6</sub>)<sub>2</sub> beobachtet.

Um festzustellen, ob diese Erscheinung auch in anderen physikalischen Kostnanten zum Ausdruck kommt, wurde zunächst die Konzentrations-Abhängigkeit der Zähigkeit bestimmt, wobei in erster

<sup>1)</sup> Die vorliegende Untersuchung ist in ständiger Aussprache auch mit Hrn. Dr. Max Ulmann ausgeführt worden. Hess.

<sup>2)</sup> K. Hess u. M. Ulmann, A. **504**, 81 [1933]; B. **67**, 2131 [1934].

<sup>3)</sup> M. Ulmann, B. **68**, 134 [1925].

<sup>4)</sup> K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, A. **491**, 52 [1931]; K. Hess, C. Trogus u. K. Dziengel, A. **501**, 49 [1933].