

und zerlegte es mit 2-n. NH_3 : 0.8 g, die aus Methanol in derben Prismen vom Schmp. 273° kamen. Mischprobe mit der Base aus dem Hydrojodid.

$[\alpha]_D^{25}$: $-14^\circ/\text{d}$ (2% in Chloroform).

Benzal-Derivat: 0.2 g Äther kochte man mit 0.2 g Benzaldehyd und 3 ccm Methanol, in denen 0.1 g Natrium aufgelöst war, 10 Min. unter Rückfluß, wobei gelbe Krystalle ausfielen: 0.15 g. Man löste sie aus ziemlich viel Methanol zu Nadeln um. Schmp. $198-200^\circ$ (luftl. Röhrchen). Angabe²⁾ $189-193^\circ$ (ohne Vak.). Otto-Reaktion positiv.

0.5% Verlust bei 100° , Hoch-Vak.

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2$ (466). Ber. C 77.26, H 6.44, OCH_3 6.64.
Gef. „ 76.50, „ 6.38 (M.), „ 5.90 (M.).

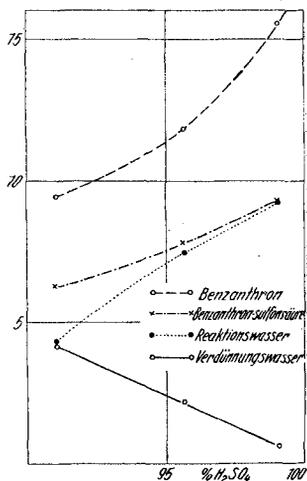
295. Karl Lauer und Ryohei Oda: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, XIII. Mitteil.: Lösungswärme und Aktivierungsenergie bei Umsetzungen, deren einer Teilnehmer als Lösungsmittel dient.

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl.-Japan. Universität in Kyoto.]
(Eingegangen am 17. April 1937.)

In der XII. Mitteilung dieser Reihe konnten wir am Beispiel der Sulfurierung des Anthrachinons zeigen, daß zwischen der Lösungswärme aller Umsetzungsteilnehmer und der Aktivierungsenergie die Beziehung besteht, daß man durch Subtraktion der Lösungswärmen der Ausgangsstoffe von der gefundenen Aktivierungsenergie und Zuzählen der Lösungswärmen der Endprodukte für alle Lösungen zu einer übereinstimmenden theoretischen Aktivierungsenergie gelangt. Diese entspricht, wie sich durch ihre Brauchbarkeit für die Berechnung der theoretischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ergibt, der eigentlichen Aktivierungswärme der Umsetzung, bezogen auf den Gaszustand¹⁾.

Wir haben nun zur Bestätigung unserer Befunde die Sulfurierung des 1.9-Benzanthrons, die wir schon früher reaktionskinetisch untersucht hatten²⁾, in gleicher Weise durch Bestimmung der Lösungswärmen aller Umsetzungsteilnehmer zur Berechnung der theoretischen Aktivierungsenergie herangezogen. Um das Ergebnis vorwegzunehmen, sei gesagt, daß sich auch hier wieder die bei der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) festgestellten Regelmäßigkeiten ergaben.

Tafel 1 gibt die von uns ermittelten Lösungswärmen wieder. In Abbild. 1 sind diese bildlich wiedergegeben. Man erkennt den ganz



Abbild. 1.
Lösungswärmen Kcal/Mol.

¹⁾ B. 70, 333 [1937].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 145, 281 [1936].

ähnlichen Verlauf der Kurven und erhält in Reihe 3 der Tafel 2 die theoretischen Aktivierungsenergien, deren verhältnismäßige Abweichungen vom Mittelwert in Reihe 4 enthalten sind.

Tafel 1. Lösungswärmen in cal/Mol. Reihe 1: Konz. d. Schwefelsäure; 2: Lösungswärme des Benzanthrons; 3: des Mischungswassers bei Herstellung der Schwefelsäure; 4: der Benzanthron-sulfonsäure-(6); 5: des Reaktionswassers.

1	2	3	4	5
91.0	9400	4125	6300	4290
95.6	11800	2185	7830	7430
99.0	15530	550	9300	9190

Tafel 2. Aktivierungsenergie der Benzanthron-Sulfurierung. Reihe 1: Konz. d. Schwefelsäure; 2: Q gefunden; 3: Q berechnet; 4: Abweichung der berechneten Q-Werte vom Mittelwert.

1	2	3	4
91.0	30100	27165	99.1 %
95.6	26600	27875	101.8 %
99.0	24800	27210	99.3 %
		27400	100.0 %

Die Aktivierungsenergie der Monosulfurierung des Benzanthrons beträgt demnach 27400 cal.

Berechnet man mit dieser Aktivierungsenergie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten entspr. der Kollisionstheorie, so findet man wieder, daß diese Theorie die Verhältnisse richtig wiedergibt. In Tafel 3 sind die aus unseren Messungen sich ergebenden Berechnungen zusammengestellt.

Tafel 3. Vergleich der berechneten und gefundenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. K_g = Konstante gefunden, K_{ba} = Konstante mit den experimentell ermittelten Q-Werten berechnet, K_{bm} = mit dem theoretischen Q-Wert berechnete Konstante. Z = Anzahl der Zusammenstöße, für die Berechnung verwendet.

Konz. d. H_2SO_4	$Z \cdot 10^{35}$	K_g	K_{ba}	K_{bm}/K_g	K_{bm}	K_{bm}/K_g
91.0	4.08	1.2×10^{-5}	5.3×10^{-3}	400	2.1×10^{-4}	17.5
95.6	4.60	1.1×10^{-4}	3.8×10^{-1}	3000	2.7×10^{-4}	2.4
99.0	7.64	2.5×10^{-3}	5.4	2000	8.7×10^{-4}	0.4

Die Berechnung erfolgte nach der Formel: $k = Z \cdot 10^{35} \cdot 100 / (6.019 \times 10^{23}) \cdot e^{-E/RT}$, in der Z die Anzahl der Zusammenstöße zwischen Benzanthronmolekülen und Schwefelsäuremolekülen ist³⁾.

Als Ergebnis unserer bisherigen Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Lösungswärmen der Umsetzungsteilnehmer und Aktivierungsenergie von Umsetzungen ergibt sich daher mit Sicherheit, daß die bei Umsetzungen in Lösung ermittelten Aktivierungsenergien nicht gleichzusetzen sind der theoretischen Aktivierungsenergie dieser Umsetzung in der Gasphase.

Ist das Lösungsmittel selbst einer der Umsetzungsteilnehmer, dann kann man durch Bestimmung der Lösungswärmen aller Umsetzungsteilnehmer und

³⁾ B. 69, 2618 [1936].

sinngemäße Zuzählung der Lösungswärmen der Umsetzungsprodukte sowie Subtraktion der Lösungswärmen der Ausgangsstoffe zur experimentell ermittelten Aktivierungsenergie die wahre Aktivierungsenergie der Umsetzung bestimmen, die sich für alle Konzentrationen usw. für eine bestimmte Umsetzung konstant erweist und gleich der Aktivierungsenergie im Gaszustand ist.

Für Umsetzungen in Lösung, bei denen das Lösungsmittel nicht direkt in die Umsetzung eingreift, sondern nur indirekt durch Veränderung der energetischen Zustände der Umsetzungsteilnehmer, werden durch in Angriff genommene Versuche die Verhältnisse erst klarzulegen sein.

296. Horst Böhme und Gerhard Steinke: Zur Persäure-Oxydation von Fetten.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juli 1937.)

Die Bestimmung doppelter Bindungen in Fetten mittels Persäureoxydation ist bereits von zwei verschiedenen Seiten mit Erfolg versucht worden. Bodendorf¹⁾ verwandte Benzopersäure zur Ermittlung von Kakaobutterfälschungen. Er stellte fest, daß bei Kakaobutter der Persäureverbrauch der Jodzahl entsprach und fand weiter, daß durch verschiedene Zusätze dieser durch Blindversuch festgelegte Verbrauch zum Teil charakteristisch verändert wurde. Smit²⁾ benutzte Peressigsäure zur Bestimmung der doppelten Bindungen in verschiedenen Fetten und Ölen und stellte fest, daß die aufgenommene Menge Sauerstoff in allen Fällen genau der nach der Methode von Wijs aufgenommenen Menge Jod äquivalent war.

Durch Untersuchungen verschiedener Autoren³⁾ ist nun gezeigt worden, daß Doppelbindungen je nach ihrer Lage durch Persäure verschieden schnell oxydiert werden und daß u. a. konjugierte Doppelbindungen nicht quantitativ oxydiert werden. In neuerer Zeit hat weiter Kaufmann⁴⁾ mit Hilfe seiner „Rhodan-Zahl“ und „Dien-Zahl“ den verschiedenen Wert einzelner Doppelbindungen auch in Fetten belegt. Man konnte so erwarten, daß bei der Persäureoxydation der Fette zum Teil geringere Werte gefunden werden, als theoretisch zu erwarten sind, und daß Diskrepanzen zwischen Jodzahl und Persäureverbrauch auftreten. Es erschien weiter interessant, den genauen zeitlichen Verlauf der Persäureoxydation festzustellen, um auch hieraus auf Unterschiede in der Reaktionsbereitschaft einzelner Doppelbindungen schließen zu können. Benzopersäure reagiert bei Zimmertemperatur ziemlich schnell, wodurch in vielen Fällen eine genaue zeitliche Verfolgung des Oxydationsverlaufes erschwert wird. Peressigsäure schieu ungeeignet, da hier als Lösungsmittel der nicht indifferente Eisessig benutzt wird. Am geeignetsten hielten wir Phthalmonopersäure, die nach der vor kurzem gegebenen Darstellungsweise⁵⁾ leicht zugänglich ist. Außerdem hat diese Persäure noch den Vorteil,

¹⁾ Pharmaz. Ztg. **74**, 384 [1929].

²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 691 [1930].

³⁾ vergl. Bodendorf, Arch. Pharmaz. **1930**, 491.

⁴⁾ Studien auf dem Fettgebiet, Berlin 1935; B. **70**, 903 [1937].

⁵⁾ Böhme, B. **70**, 903 [1937].