

Drittens: das Verschwinden des Peroxyds oder Ozons oberhalb 25° wird dadurch erklärt, daß der PO₂-Partialdruck mit steigender Temperatur hinreichend groß wird und dieses Dissoziationsprodukt nach Gleich. 6) das Peroxyd abbaut. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung fand Miller^{5) 12)}, daß oberhalb 25° eine Reaktion zwischen P₂O₄ und Ozon eintritt, und daß dieses unterhalb 25° gegen Ozon beständig ist. Nach unseren Messungen liegt die Grenze der Ozonreaktion bei der Oxydation von festem Phosphor oberhalb 24°, bei der Oxydation von Phosphordampf oberhalb 26°.

Viertens: Bemerkenswert ist ferner das spontane Verschwinden der Peroxydreaktion mit sinkendem Sauerstoffgehalt, noch ehe dieser so klein geworden ist, daß tatsächlich eine unvollkommene Verbrennung zu erwarten ist. Bei kleinem Sauerstoffgehalt wird das Peroxyd nach Gleich. 3 weniger rasch gebildet als bei großem Überschuß. Es ist zu erwarten, daß dann PO in einiger Menge auftritt und nach Gleich. 4) das PO₃ durch das PO vollständig abgefangen wird. Das PO₃ kann in dem abströmenden Gas nicht mehr auftreten, infolgedessen kann unter diesen Umständen auch aus überschüssigem PO nach Gleich. 7) Phosphortrioxyd entstehen. Oberhalb der kritischen Sauerstoffkonzentration dagegen unterbleibt die Bildung von Phosphortrioxyd, da alles in Reaktion 3) übrigbleibende PO nach Gleich. 4) umgesetzt wird. Das Phosphortrioxyd P₂O₃, das an feuchter Luft durch seinen Geruch kenntlich wird, kann nur auftreten, wenn der Sauerstoffgehalt so klein wird, daß die Peroxyde in den vorhergehenden Reaktionen etwas PO übrig lassen. Kennzeichnend war es, daß immer, wenn die kritische Sauerstoffkonzentration unterschritten wurde oder die kritische Temperaturgrenze überschritten wurde, die abströmenden Gase an Stelle der oxydierenden Peroxyde oder Ozons stark reduzierende Oxyde mitführten, durch welche vorgeschaltete Jodjodkalilösungen rasch entfärbt werden konnten.

Es darf nicht übersehen werden, daß diese Überlegungen sich nicht auf ein abgeschlossenes System beziehen, sondern die Verhältnisse im strömenden Gas darstellen.

84. Carl Fred. Holmboe: Die Energieumsetzung der katalytischen Reaktion von fetten Ölen mit Wasserstoff.

(Aus Riis, V. Aker (Norwegen), eingegangen am 20. Januar 1938.)

Die Hydrierung einer chemisch reinen, einheitlichen Säure mittels eines Katalysators von gegebener Menge und unveränderlicher Aktivität verläuft bei konstantem Druck und konstanter Temperatur monomolekular. Wird in der Zeit t die Wasserstoffmenge V_t absorbiert, und entspricht V_{\max} der maximalen Wasserstoffmenge, welche von der Säure absorbiert werden kann, so besteht folgende Beziehung:

$$\frac{dV_t}{dt} = \alpha_H(V_{\max} - V_t).$$

In dieser Gleichung ist α_H die Aktivitätskonstante. Es folgt nun durch Integration:

$$\alpha_H = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\max}}{V_{\max} - V_t}.$$

Da die Wasserstoffaufnahme der Jodaufnahme proportional ist, kann man

die Wasserstoffwerte obiger Gleichung durch die entsprechenden Jodzahlen ersetzen:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{J Z_{\max}}{J Z_{\max} - J Z_t}$$

Bezeichnen wir die Jodzahl der Säure zur Zeit t mit $JZ = JZ_{\max} - JZ_t$, so bekommen wir:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{J Z_{\max}}{J Z} \quad (1).$$

Ist die Aktivitätskonstante α des Katalysators bekannt, so läßt sich die Jodzahl der Säure nach t Zeiteinheiten berechnen, indem wir (1) folgende Form geben:

$$JZ = JZ_{\max} e^{-\alpha t} \quad (2).$$

Wir haben bis jetzt den Verlauf der Hydrierung einer idealen Säure betrachtet. Öle enthalten Säuren mit wechselnder Bindung; außerdem sind sie nicht chemisch rein, und man sollte deshalb annehmen, daß selbst bei Konstanthaltung von Druck und Temperatur mit technisch vorbehandelten Ölen Nebenerscheinungen auftreten, welche die zahlenmäßige Größe und den Funktionsverlauf von α beeinflussen können.

Es hat sich aber gezeigt, daß bei solchen Ölen, die während der Hydrierung nicht den Katalysator vergiften und somit nicht die Aktivität des Katalysators herabsetzen, Ergebnisse erzielt werden können, die sehr gut übereinstimmende Werte für die Aktivitätskonstante α ergeben. Die Versuche müssen indes mit reinem, trockenem Elektrolytwasserstoff durchgeführt werden, da auf andere Weise hergestellter Wasserstoff, der Verunreinigungen, z. B. Schwefel- und Kohlenstoffverbindungen, enthält, den Katalysator vergiften und nicht einwandfrei vergleichbare Ergebnisse liefern kann.

Ein sehr einfach aufgebautes Öl ist das gut raffinierte Arachisöl, das z. B. 75% Ölsäureglycerid, 15% Linol- und Linolensäureglycerid und 10% gesättigte Glyceride der Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure enthält. Wenn man ein solches raffiniertes Öl mit einem Gehalt an freien Fettsäuren von 0.05% in einem Versuchsapparat bei konstantem Druck und konstanter Temperatur bei möglicher Konstanthaltung der Wasserstoffzufuhr hydriert, so wird man sehr exakte Werte der Aktivitätskonstante α erhalten, welche ein sicheres Bild über den qualitativen Wert des Katalysators geben. Die Temperatur wird dadurch konstant gehalten, daß man einen Überschuß an Wasserstoff durch den Versuchsapparat sendet, welcher die durch die Reaktion je Zeiteinheit entwickelte Wärme gerade absorbiert. Tafel 1 zeigt die Ergebnisse eines Versuches mit Arachisöl:

Tafel 1.

Zeit Stdn.	Temperatur ° C	Absoluter Druck kg/qcm	Jodzahl	$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{J Z_{\max}}{J Z}$
0	180	1.81	88.5	—
1	181	1.91	71.0	0.2197
2	180	1.96	56.5	0.2240
3	183	1.70	45.0	0.2248
4	179	1.95	36.5	0.2218
5	182	1.99	28.5	0.2263

Der Mittelwert für α , 0.2232, stimmt mit den Einzelwerten recht gut überein

Berechnen wir nach Gl. 2 mit $\alpha = 0.2232$ die Jodzahl nach 3 Stdn., so erhalten wir:

$$JZ = 88.5 e^{-0.2232 \times 3} = 45.13$$

Gemessen wurde $JZ = 45$ (Tafel 1).

Die Übereinstimmung zwischen der aus dem Mittelwert berechneten und dem gemessenen Wert ist somit ganz gut.

Betrachten wir nach diesem einfachen Öl ein kompliziertes, so enthält z. B. Walöl eine große Anzahl von Säuren mit zwei bis fünf Doppelbindungen, neben größeren oder geringeren Mengen von Verunreinigungen, die als Katalysatorgifte wirken.

Je geringer die Qualität des Walöls ist, desto größer ist der Gehalt an Verunreinigungen, die die Aktivität des Katalysators während des Hydrier-

prozesses allmählich herabsetzen. Man sollte deshalb annehmen, daß ein brauchbares Ergebnis bei der Bestimmung der Aktivitätskonstante bei diesem Öl nicht zu erhalten sei. Es hat sich aber gezeigt, daß man mit sorgfältig raffinierten Ölen, z. B. mit Walöl Qualität 0.1, auch ganz gut übereinstimmende Werte für die Aktivitätskonstante bekommt.

Tafel 2 enthält die Ergebnisse bei der Hydrierung eines raffinierten Walöls der Type 0.1 bei Atmosphärendruck und rund 200°.

Geringere Walöl-Qualitäten, wie z. B. ein raffiniertes Walöl der Handels-

type Nr. 2, lieferten aber Werte für die Aktivitätskonstante, die mit fortschreitender Sättigung eine der Vergiftung des Katalysators entsprechende Abnahme zeigen, was aus Tafel 3 hervorgeht.

Die Aktivität des Katalysators ist also in diesem Falle auf etwa die Hälfte zurückgegangen.

Bei der Hydrierung verschiedener Öle verwendet man

Katalysatoren wechselnder Aktivität, je nachdem, welche Endprodukte man haben will. Die Möglichkeit, die Aktivität des Katalysators durch einheitliche Meßmethoden zahlenmäßig festzulegen, ist von großer praktischer Bedeutung. Man kann hierdurch auch verschiedene Katalysatortypen und ihre Wirkung vergleichen und feststellen, welche Herstellungsweise für den Katalysator die qualitativ und wirtschaftlich günstigsten Ergebnisse liefert.

Bei der Durchführung von Parallelversuchen ist es nun wichtig, immer dieselbe Apparatkonstruktion zu benutzen, so daß Wasserstoffzuführung, Temperatur und Druck möglichst unverändert bleiben. Besonders wichtig ist es, die Temperatur konstant zu halten, was aus Abbild. 1 hervorgeht.

Tafel 2.

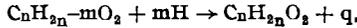
Zeit Stdn.	Jodzahl	$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{JZ_{\max}}{JZ}$
0	114	—
1	64	0.576
2	39	0.536
3	22	0.547
4	13	0.542
		Mittel: 0.550

Tafel 3.

Zeit Stdn.	Jodzahl	$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{JZ_{\max}}{JZ}$
0	114	—
1	67	0.531
2	57	0.346
3	48	0.288
4	40	0.261

Hier sind drei Versuche bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt, und zwar ist die Aktivität des Katalysators bei 210° gleich 100 gesetzt. Aus dieser Abbildung geht hervor, daß die Aktivität bei 150° nur 37% derjenigen bei 210° beträgt.

Die katalytische Hydrierung von fetten Ölen ist bekanntlich ein exothermer Prozeß, und zwar gilt die allgemeine Gleichung:



worin q die je Mol in kcal entwickelte Wärmemenge bei voller Sättigung der Säure bedeutet. Für eine gegebene einheitliche Säure läßt sich die Wärmemenge, welche je Mol frei wird, bestimmen als Funktion der absorbierten Wasserstoffmenge oder der entsprechenden Jodzahlfreuduktion. Bei der meistens unbekanntem Zusammensetzung der Öle hinsichtlich der Säurearten und deren prozentualem Anteil muß man sich mit einer Messung der Reaktionswärme begnügen, die sich auf den Gesamtaufbau des Öls an Säuren bezieht. Deshalb ist es auch vorzuziehen, die entwickelte Wärme auf die Gewichtseinheit, z. B. auf 1000 g, zu beziehen. In Abbild. 2 sind die Temperatur ϑ und die Jodzahl JZ als Funktionen der Zeit t aufgetragen, und zwar entspricht die Temperaturkurve ϑ derjenigen Temperatursteigerung des Öls, welche

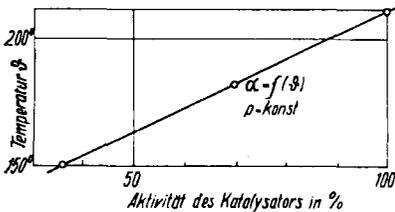


Abbildung 1.

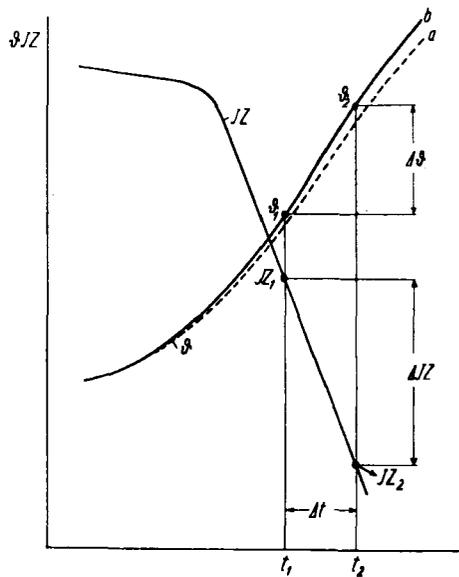


Abbildung 2.

nur von der Reaktionswärme hervorgerufen wird. Steigt in einem gewissen Zeitabschnitt t_1/t_2 die Temperatur von ϑ_1 bis ϑ_2 , und sinkt in derselben Zeit die Jodzahl von JZ_1 auf JZ_2 , so können wir folgende Gleichungen aufstellen, bei welchen $\vartheta_m = \frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2}$ die mittlere Temperatur des Öls im Zeitabschnitt t_1 bis t_2 , Q die entwickelte Wärme in KCal je kg und c_m die mittlere spezif. Wärme bei ϑ_m° bedeuten:

$$\Delta\vartheta = \vartheta_2 - \vartheta_1 \quad \Delta JZ = JZ_2 - JZ_1 \quad Q = \Delta\vartheta \cdot c_m.$$

Die je absorbierte Jodzeleinheit entwickelte Wärme ist:

$$Q_J = \frac{Q}{\Delta JZ} = \frac{\Delta\vartheta \cdot c_m}{\Delta JZ}$$

und die entsprechende Temperatursteigerung:

$$\vartheta_J = \frac{\Delta\vartheta}{\Delta JZ}.$$

In Abbild. 2 entspricht a der gemessenen Temperaturkurve und b der Temperaturkurve, welche man erhält, wenn der „Wasserwert“ des Apparates berücksichtigt wird. Letzteren bestimmt man am besten durch Abkühlungsversuche und berechnet ihn in Temperaturgraden je Zeiteinheit. Der Abkühlungsversuch für die Bestimmung des Wasserwertes muß natürlich innerhalb desselben Temperaturbereiches ausgeführt werden, bei dem der Hauptversuch durchgeführt wird.

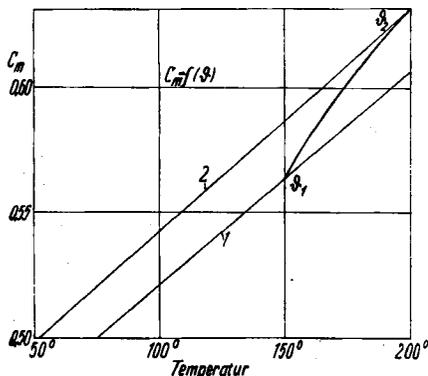
Zwei Großversuche für die Bestimmung der entwickelten Wärmemenge sollen hier etwas näher besprochen werden. Es handelt sich um die Hydrierung von gut gereinigtem Walöl in einem Apparat mit einem Fassungsvermögen von 6220 kg. Die gemessenen Werte zeigt Tafel 4.

Tafel 4.

	Versuchs-Nr.	
	1	2
Zeitdauer des Versuches	12 Min.	78 Min.
Endtemperatur	ϑ_2 190°	201°
Anfangstemperatur	ϑ_1 175°	154°
Temperatursteigerung	$\Delta\vartheta$ 15°	47°
Jodzahl Anfang	JZ ₁ 103.2	57
„ Ende	JZ ₂ 92.8	24
„ Absorption	ΔJZ 10.4	33

Der durch Abkühlungsversuche ermittelte Wasserwert des Apparates entspricht einer Temperaturverminderung von 0.07° je Min. Hieraus berechnet man für Vers. 1 die wirkliche Temperatursteigerung zu $15 + 12 \times 0.07 = 15.84^\circ$.

Die spezif. Wärme des Öles ändert sich während der Hydrierung nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit der zunehmenden Sättigung mit Wasserstoff. In Abbild. 3 ist die spezif. Wärme des Walöls als Funktion der Temperatur, für raffiniertes Öl (1) und für ein gehärtetes Fett mit einer Jodzahl von 12 (2) dargestellt. Beginnt die Hydrierung bei ϑ_1 und endet bei ϑ_2 , so stellt die Verbindungslinie dieser Endtemperaturen annähernd die Änderung der spezif. Wärme dar.



Abbild. 3.

In vorerwähntem Falle — Vers. 1, Tafel 4 — betrug die spezif. Wärme bei einer mittleren Temperatur von 182.5° 0.608 Cal. 1 kg Öl entwickelt somit eine Wärmemenge von $15.84 \times 0.608 = 9.6$ Cal. bei einer Jodzahlverminderung von 10.4. Bezogen auf eine Jodzahleinheit ist somit die entwickelte Wärme $9.6/10.4 = 0.926$ Cal. Um zu sehen, wie diese Berechnung am Ende des Hydrierversuches aussieht, wurde das Öl vom Katalysator befreit; nochmals in den Versuchsapparat gefüllt und mit

neuem Katalysator weiter hydriert. Die abgelesenen Zahlen sind in Tafel 4, Vers. 2, zusammengestellt.

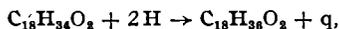
Die korrigierte Temperatursteigerung berechnet sich wie folgt:

$$\begin{array}{r} \text{Gemessene Temperatursteigerung} \dots\dots 47^\circ \\ \text{Zuzüglich des Wasserwertes } 78 \times 0.07 = 5.46^\circ \\ \hline 52.46^\circ \end{array}$$

Die spezif. Wärme betrug in diesem Falle im Mittel 0.595 Cal.; 1 kg Öl entwickelte also $52.46 \times 0.595 = 31.2$ Cal., oder, bezogen auf eine Jodzahleinheit, $31.2/33 = 0.945$ Cal., d. h. etwas mehr, als für Vers. 1 berechnet. Diese beiden Versuche mögen als Beispiele genügen. Im Durchschnitt haben wir gefunden, daß die entwickelte Wärmemenge je Jodzahleinheit und kg zwischen 0.92 und 0.96 liegt. Will man die berechnete Wärmeentwicklung auf die Wasserstoffabsorption anstatt auf die Jodzahl beziehen, so muß man berücksichtigen, daß eine Jodzahleinheit 0.95 l Wasserstoff (20°, 760 mm trocken) gleichkommt, bezogen auf 1 kg.

Es ist nun von Interesse, zu untersuchen, wie die obigen, in Großversuchen festgestellten Zahlen übereinstimmen mit bereits bekannten Versuchen, die mit Laboratoriumsapparaten vorgenommen worden sind.

In seinem Werke „Studien auf dem Fettgebiete“, Berlin 1935, bespricht H. P. Kaufmann eine Anzahl Versuche über die Feststellung der Reaktionswärme von Säuren und Ölen. Für die Hydrierung der Ölsäure,



hat Kaufmann $q = 25$ KCal je Mol festgestellt. Bei einem Molekulargewicht von 282 beträgt die entwickelte Wärme $25 \times 1000/282 = 88.6$ Cal je kg Ölsäure. Da die Jodzahl der reinen Ölsäure 89.9 ist, so entwickelt die erwähnte Reaktion 0.988 Cal je Jodzahleinheit, was mit meinen Versuchen gut übereinstimmt.

Die von Kaufmann angegebenen Reaktionswärmen in Cal./Mol für Ricinusöl, 24.5, Ölsäure, 25, Erdnußöl, 25.5, Sojaöl, 26.1, beziehen sich auf Versuche zwischen 130° und 200°. Die Temperatursteigerungen je Jodzahleinheit betragen nach Kaufmann für Ricinusöl 1.6°, für Ölsäure 1.6°, für Erdnußöl 1.7°, und für Sojaöl 1.7°.

Berechnen wir aus diesen Versuchen die mittlere spezif. Wärme des Öls während einer Temperatursteigerung von 1.7° (für Erdnußöl) unter der Voraussetzung, daß die bei der Reaktion entwickelte Wärme ungefähr 1 Cal je Jodzahleinheit ausgemacht hat, so erhalten wir $c_m = 1/1.7 = 0.59$ Cal.

Die mittlere spezif. Wärme des Erdnußöls in den Grenzen 130—200° beträgt nach unseren Messungen 0.586, was damit gut übereinstimmt. Berechnen wir noch die Temperatursteigerung, die meine Versuche ergeben haben, so erhalten wir folgende Werte:

$$\text{Vers. 1: Walöl, Jodzahlreduktion 103.2 auf 92.8: } \Delta\theta_J = 15.84/10.4 = 1.525^\circ$$

$$\text{Vers. 2: Gehärtetes Walöl, Jodzahlreduktion 57 auf 33: } \Delta\theta_J = 52.46/33 = 1.59^\circ$$

Diese Werte sind etwas kleiner als die von Kaufmann angegebenen, wahrscheinlich weil bei unseren Versuchen die gesättigten Säuren, die natürlich nicht an der Reaktion teilnehmen, nicht aus dem Öl entfernt worden waren. Deren prozentualer Anteil kann auch recht verschieden sein, was auch den Wert von Q und $\Delta\theta$ beeinflussen kann.

Eine genaue Kenntnis dieser Zahlen ist ebenfalls für die Praxis sehr wichtig, weil es von großer Bedeutung ist, den Verlauf der Temperatursteigerung durch geeignete Maßnahmen beherrschen zu können, um unerwünschte Nebenreaktionen während der Hydrierung zurückzudrängen.

Aus dem früher Gesagten geht hervor, daß es zur Feststellung der Reaktionswärme sehr wichtig ist, über die spezifische Wärme zuverlässige Daten zu haben. Auf deren Ermittlung soll deshalb hier etwas näher eingegangen werden.

Während die physikalischen Eigenschaften der Mineralöle längst eingehend und vielseitig untersucht worden sind, findet man in der Literatur für die fetten Öle des Pflanzen- und Tierreiches nur wenige oder gar keine Angaben. Der Grund mag zum Teil darin gesucht werden, daß derartige Messungen infolge der komplizierten Zusammensetzung dieser Öle auf bedeutende Schwierigkeiten stoßen.

Nun kann man für eine feste Säure, die durch Anlagerung von Wasserstoff an reine Ölsäure gewonnen worden ist, vorläufig annehmen, daß man die Berechnung der spezif. Wärme aus den Atomwärmern vornehmen darf. Allerdings wird man hierbei die spezif. Wärme, welche beim Schmelzen des Fettes auftritt, erhalten, welche voraussichtlich von der spezif. Wärme des flüssigen Öles abweichen wird, selbst in solchen Temperaturbereichen, wo der Kristallisationseffekt der gesättigten Glyceride nicht auftritt.

Bei einer Säure der allgemeinen Formel $C_xH_yO_2$ berechnet man die Molwärme nach der Gleichung $C_M = xC_o + yC_H + 2C_o$ (3). Hierin ist C_M die Molwärme, C_o die Atomwärme des Kohlenstoffes = 1.8, C_H die Atomwärme des Wasserstoffes = 2.3, C_o die Atomwärme des Sauerstoffes = 4.0. Bezeichnen wir mit G_M das Molekulargewicht der betr. Säure, so ist die spezif. Wärme

$$c_0 = C_M / G_M \quad (4).$$

Nehmen wir nun als Beispiel das chemisch reine Ölsäureglycerid der Formel $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$, so lassen sich nach (3) und (4), folgende Werte berechnen: Mol.-Gew. 884, hiervon Glycerin 92, Glycerin in % 10.3, Molwärme C 365.8.

Hieraus ermittelt man die spezif. Wärme zu:

$$c_0 = 365.8 / 884 = 0.413 \text{ g Cal.}$$

Führt man dieselbe Berechnung durch für das flüssige Arachisöl mit etwa 90% ungesättigten und 10% gesättigten Glyceriden, aber sonst von normaler Zusammensetzung hinsichtlich Ölsäure, Linolsäure usw., so erhält man eine spezif. Wärme bei Zimmertemperatur von etwa 0.414 Cal.

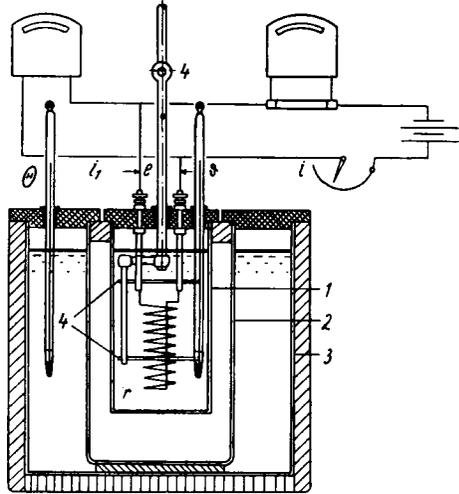
Führt man schließlich die Berechnung für die mit Wasserstoff gesättigten Glyceride des Arachisöles durch und berücksichtigt den Anteil der spezif. Wärme derselben wie zuvor, so ergibt sich die gesamte spezif. Wärme des vollgehärteten Arachisöles in festem Zustande zu 0.4265 Cal, welche Zahl um 0.0125 größer ist als der für das flüssige Öl berechnete Wert.

Unsere Messungen haben nun dieses Verhalten zwischen dem flüssigen Öl und dem festen Fett bestätigt, obwohl die gefundenen absoluten Werte für die spezif. Wärme etwas größer sind als die soeben berechneten.

Die Messungen haben wir mit Hilfe der elektrischen Methode in einem neu entworfenen Calorimeter durchgeführt, welches in der Ausführung von den allgemein bekannten Typen abweicht. Es soll deshalb auf dessen Konstruktion, die in Abbild. 4 schematisch dargestellt ist, etwas näher eingegangen werden.

Ein Metallcalorimeter (1) taucht in ein Becherglas (2) ein, das oben mit einem Isolationsring luftdicht verschlossen ist. Das Isolationsmedium ist somit ruhende Luft. Das Becherglas befindet sich in einem größeren Gefäß (3), das mit Öl gefüllt ist. Die ganze Apparatur ist mit 2 cm dicken Filzplatten isoliert. Zur Durchmischung des zu untersuchenden Öles dient ein mechanischer Rührer (4) mit 60 Umdrehungen je Minute. Durch geeignete Einstellung der Temperatur Θ des Öles in dem Außenbehälter ist es bei diesem Apparat möglich, den Wärmeaustausch zwischen Meßgefäß und Umgebung derart herabzudrücken, daß er keine Rolle mehr spielt.

500 g des zu untersuchenden Öles wurden auf elektrischem Wege Wärme zugeführt und die Temperaturerhöhung sowie die elektrische Energie gemessen. Bei der Messung der Stromstärke muß der durch das Voltmeter fließende Strom in Abzug gebracht werden. Der Widerstand und der Temperaturkoeffizient des Heizdrahtes, welcher aus Chromnickelstahl bestand, war vor der Messung genau festgestellt worden. Strom und Spannung wurden mit geeichten Präzisionsinstrumenten gemessen. Jede Messung wurde erst ausgeführt, nachdem der Apparat lange Zeit auf derselben Temperatur gehalten worden war, so daß der Beharrungszustand vor der Messung eingetreten war.



Abbild. 4.

Die Wärmekapazität des 105 g wiegenden Calorimeters einschließlich Thermometer und Rührer wurde durch einen Mischcalorimeterversuch zu 17 Cal ermittelt. Dieser Wert wurde der Auswertung der Messungsergebnisse zugrunde gelegt. Streng genommen ändert sich die Wärmekapazität des Calorimeters dadurch, daß die spezif. Wärme des Metalls mit zunehmender Temperatur wächst. Bei einer mittleren spezif. Wärme kann dieser Zuwachs vernachlässigt werden, da er innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Methode liegt.

Bezeichnen wir mit:

G = das Gewicht des untersuchten Öls (in unserem Falle jedesmal 500 g),

c_{θ} = die spezif. Wärme in g Calorien je $^{\circ}$,

w = die Wärmekapazität des Apparates = 17 Cal/ $^{\circ}$ C $^{\circ}$,

i = die Stromstärke, welche durch die Heizspiralen fließt, in Amp.,

e = die Klemmenspannung der Heizspiralen in Volt,

r = den korrigierten Widerstand des Chromnickeldrahtes in Ohm,

t = die Einschaltzeit der Heizspiralen in Sek. (bei allen Versuchen $t = 120$ Sek.),

$\Delta \vartheta = \vartheta_2 - \vartheta_1$ = die korrigierte Temperatursteigerung des Öls,

so gilt im allgemeinen:

$$(G \cdot c_m + w) \Delta \vartheta = 0.2388 i^2 r t,$$

worin c_m die mittlere spezif. Wärme während der Temperaturzunahme $\Delta \vartheta = \vartheta_2 - \vartheta_1$ bedeutet. Nach Einsetzen der Werte ist:

$$c_m = c_{\theta} = 0.0573 \frac{i^2 r t}{\Delta \vartheta} - 0.034 \quad (5),$$

indem wir, wenn $\vartheta_2 - \vartheta_1$ genügend klein gewählt wird, c_m durch c_{θ} ersetzen können.

Es sollte nun sein:

$$i^2 r_{\vartheta} = e \cdot i \quad (6).$$

worin:

$$r_{\vartheta} = r_0(1 + \beta \vartheta').$$

Hierin ist ϑ' die mittlere Temperatur des Heizdrahtes und β der Temperaturkoeffizient. Da die Temperatur des Chromnickeldrahtes nicht dieselbe, sondern höher ist als die meßbare Öltemperatur, so gilt Gl. (6) in unserem Falle nicht.

Die — unbekannte — Temperatur des Chromnickeldrahtes muß höher sein als die des Öls, woraus folgt, daß die nach der Gl. (5) berechneten Werte für c_{ϑ} kleiner sind als diejenigen der Gl. (7), welche Werte gibt, die von

$$c_{\vartheta} = 0.0573 \frac{e \cdot i}{\Delta \vartheta} - 0.034 \quad (7)$$

der Temperaturkorrektur des Heizdrahtes unabhängig sind. Der durchschnittliche Unterschied zwischen den aus Gl. (5) und Gl. (7) berechneten Werten war 1.6%. Wir haben deshalb bei der Auswertung unserer Messungsergebnisse Gl. (7) benutzt. Die Energieberechnung nach dem Ausdruck (5) sollte bei ähnlichen Versuchen vermieden werden.

Zahlreiche Versuche mit leichteren Mineralölen haben erwiesen, daß die Kurve $c_{\vartheta} = f(\vartheta)$ eine gerade Linie darstellt. Es war anzunehmen, daß dies auch bei Arachisöl der Fall sein würde. Es wurden deshalb nur drei Versuchsserien durchgeführt, und zwar bei etwa 20°, 50°, 100° und 150°. Die Temperatur wurde mit vorher geeichten Präzisions-Quecksilberthermometern großer Einstellgeschwindigkeit gemessen. Die Hauptteilung war in $\frac{1}{100}^{\circ}$, wobei $\frac{1}{1000}^{\circ}$ gut geschätzt werden konnte. Die Vor- und Nachperioden zeigten bei den Erwärmungskurven einen ganz gleichmäßigen, sehr kleinen Gang, und wiederholte Parallelversuche ergaben sehr gute Übereinstimmungen zwischen den Einzelmessungen.

Tafel 5.

Temp. ° C	c_{ϑ} für Arachisöl	
	Raffiniert Jodzahl 88	Vollgehärtet Jodzahl 0
20	0.464	—
40	0.480	—
60	0.496	—
80	0.512	0.519
100	0.529	0.544
120	0.545	0.560
140	0.561	0.577
160	0.577	0.594

Tafel 5 enthält die aus den Kurven abgelesenen Werte für den Temperaturbereich 20—160°, und zwar für das raffinierte Öl mit der JZ 88 sowie für dasselbe Öl in vollgehärtetem Zustande mit der JZ 0. Die spezif. Wärme entspricht einer mittleren Temperaturdifferenz von etwa $\pm 1.5^{\circ}$.

Werden die Kurven $c_{\vartheta} = f(\vartheta)$ bis zum Schnittpunkt mit der 0-Ordinate verlängert, so ergibt sich eine fiktive spezif. Wärme des Arachisöls:

im flüssigen Zustande von 0.448 Cal,
im vollgehärteten Zustande von 0.461 Cal.

Die spezif. Wärme des vollgehärteten Arachisöles ist somit um 0.013 Cal höher als die des flüssigen Öles bei der fiktiven Temperatur $\vartheta = 0$. Die aus den gemessenen Werten ermittelten auf die Temperatur 0° reduzierten Zahlen für die spezif. Wärme sind um etwa 8% größer als die auf Grund der Atomwärme ermittelten Werte.

In Abbild. 3 ist die spezif. Wärme von raffiniertem (1) und bis zu einer Jodzahl von 12 gehärtetem (2) Walöl als Funktion der Temperatur zusammengestellt. Die Jodzahl des raffinierten Walöles betrug 120.

Aus unseren Messungen geht allgemein hervor, daß, wenn man die Jodzahl eines Öls durch Wasserstoffanlagerung herabsetzt, die spezif. Wärme zunimmt.

Am stärksten macht sich dies bei den Ölen bemerkbar, die stark ungesättigte Säuren enthalten, wie z. B. das Walöl, wo Säuren mit drei, vier und fünf Doppelbindungen vorhanden sind. Hier werden für die volle Sättigung 6, 8 und 10 Atome Wasserstoff benötigt, was eine bedeutende Steigerung der spezif. Wärme des hydrierten Öls auf Grund der additiven Atomwärme des Wasserstoffes bewirkt.

85. Viktor Bruckner und Gábor von Fodor: Synthese von spasmolytisch wirksamen 3-Methyl-isochinolinen.

[Aus d. Organ. u. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Szeged, Ungarn.]

(Eingegangen am 25. Januar 1938.)

Seitdem die Konstitution des Papaverins (I) durch Abbau von W. Goldschmidt¹⁾, besonders aber auf synthetischem Wege von A. Pictet und A. Gams²⁾ klargelegt wurde, fehlte es nicht an Versuchen, eine wirtschaftliche Papaverinsynthese zu finden. Fast gleichzeitig mit diesen Bestrebungen hat man auch nach Verbindungen gesucht, die in ihrer pharmakologischen Wirkung dem Papaverin nahestehen oder dieses sogar übertreffen, deren Gewinnung aber bedeutend wirtschaftlicher wäre. Für die Möglichkeit, solche Körper zu finden, die anfänglich vorwiegend in der Reihe papaverinähnlicher Isochinolinbasen gesucht wurden, sprachen vor allem Analogiefälle in anderen Gruppen der synthetischen Arzneimittel. Ohne auf die Erörterung der bis jetzt bekannten Synthesen des Papaverins und ihm ähnlicher, spasmolytisch wirksamer Isochinoline näher einzugehen, möchten wir nur erwähnen, daß die praktisch wichtigsten Verfahren in zwei Gruppen zerfallen. Die eine Gruppe (A) umfaßt die Synthesen, die *N*-acylierte Produkte von α -Aryl- β -amino-alkanolen³⁾ oder deren Äther⁴⁾ durch intramolekulare Wasserentziehung unmittelbar in Isochinoline überführen. Zur anderen Gruppe (B) gehören die Synthesen, die *N*-acylierte Produkte von α -Aryl- β -amino-alkanen zuerst zu 3,4-Dihydro-isochinolinolen kondensieren, um diese dann durch Dehydrierung in Isochinolinbasen überzuführen⁵⁾. Die Wirtschaftlichkeit all dieser Verfahren hängt u. a. von der mehr oder weniger leichten Zugänglichkeit der Acylamine ab.

¹⁾ Monatsh. Chem. **9**, 349, 780 [1888].

²⁾ B. **42**, 2943 [1909].

³⁾ A. Pictet u. A. Gams, B. **42**, 2943 [1909]; Chinoin (Erf. Kereszty u. Wolf), C. **1932** II, 740; V. Bruckner u. A. Krámlí, Journ. prakt. Chem. (N. F.) **145**, 291 [1936].

⁴⁾ C. Mannich u. O. Walther, Arch. Pharmaz. **265**, 1 [1927]; C. Mannich u. M. Falber, Arch. Pharmaz. **267**, 601 [1929]; J. Keimatsu, C. **1934** I, 550.

⁵⁾ E. Späth, F. Berger u. W. Kuntara, B. **63**, 134 [1930]; E. Späth u. N. Polgár, Monatsh. Chem. **51**, 190 [1930]; Patent von E. Merck, C. **1931** II, 1196; Patent von E. Merck (Erf. O. Wolfes u. A. Dobrowsky), C. **1932** II, 568; K. H. Slotta u. G. Haberland, Angew. Chem. **46**, 766 [1933]; K. Kindler u. W. Peschke, Arch. Pharmaz. **272**, 236 [1934]; G. Hahn u. O. Schales, B. **67**, 1486 [1934]; E. Merck (Erf. O. Wolfes u. A. Dobrowsky), C. **1932** II, 2847.