

N-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[chinolyl-(2)]-formazan(VIII): 550 mg Anthranilsäure werden in 2 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit einer konz. Lösung von 340 mg Natriumnitrit bei -5° diazotiert. Der Diazoniumlösung wird eine solche von 770 mg Chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon und 800 mg Natriumhydroxyd in 200 ccm Methanol bei 0° zugegeben. Das Gemisch wird sofort intensiv rotviolett. Nach 4 Stdn. wird von etwas abgeschiedenem Chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon abfiltriert und mit Essigsäure angesäuert. Die Formazyilverbindung fällt aus. Aus Alkohol umkristallisiert, sehr schöne dunkelrote Kristalle vom Schmp. 214° (Zers.); Ausb. 800 mg.
 $C_{23}H_{17}O_2N_5$ (395.5) Ber. C 69.84 H 4.33 Gef. C 69.54 H 4.63

Uranyl-*[N*-phenyl-*N'*-(2-carboxy-phenyl)-*C*-(chinolyl-(2))-formazan(IX): Die alkohol. Lösungen von 50 mg der Verbindung VIII und 50 mg Uranylacetat werden auf dem Wasserbad unter Rückfluß 1 Stde. gekocht und über Nacht stehengelassen. Am nächsten Tag werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen. Dunkelrote Mikrokristalle.

$C_{23}H_{16}O_4N_5U$ (663.5) Ber. N 10.56 Gef. N 10.76⁷⁾

62. Gerhard Geiseler: Kalorimetrische Messungen von Benetzungswärmen organischer Flüssigkeiten insbesondere aliphatischer Alkohole an Silicagel

[Aus der Organischen Abteilung der Leuna-Werke, Leuna-Merseburg]

(Eingegangen am 19. Januar 1954)

Die Benetzungswärmen einer größeren Anzahl aliphatischer Alkohole und einiger anderer organischer Flüssigkeiten an Silicagel wurden kalorimetrisch bestimmt und aus den bei der Adsorption der normalen Alkohole aus Gemischen mit Paraffinkohlenwasserstoffen ermittelten Sättigungswerten der Alkohole und den zugehörigen gemessenen Benetzungswärmen deren molare Benetzungswärmen berechnet. Mit zunehmender Kettenlänge erreichen diese einen maximalen Grenzwert von etwa 10 kcal/Mol.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die adsorptive Abtrennung von aliphatischen Alkoholen aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen, wie sie technisch durch die Synol-Synthese¹⁾ erhalten werden, interessierten die Benetzungswärmen der Alkohole an technischem Silicagel. Obwohl für einzelne Alkohole schon verschiedentlich Benetzungswärmen bestimmt worden sind²⁾, blieben bisher alle Untersuchungen auf niedrigsiedende beschränkt. Aus diesem Grunde wurden mittels eines üblichen Wasserkalorimeters erneut Messungen an einer größeren Zahl aliphatischer, vor allem aber höhermolekularer Alkohole und darüber hinaus auch an einigen anderen organischen Flüssigkeiten durchgeführt. Als Adsorbens diente ein weitporiges Gel*) der Korn-

⁷⁾ Die Analysen wurden in unserem Mikroanalytischen Laboratorium von Frln. Dr. L. Loewe ausgeführt.

¹⁾ W. Wenzel, *Angew. Chem.*, **Ausg. B** 20, 225 [1948].

²⁾ W. A. Patriok u. F. V. Grimm, *J. Amer. chem. Soc.* **43**, 2144 [1921]; E. Berl u. H. Burckhardt, *Z. anorg. allg. Chem.* **171**, 162 [1928]; H. G. Grimm, W. Raudenbusch u. H. Wolff, *Z. angew. Chem.* **41**, 104 [1928]; E. Bosshard u. E. Jaag, *Helv. chim. Acta* **12**, 105 [1929]; R. Duntze, *Chemiker-Ztg.* **66**, 196 [1942].

*) Hersteller: Werk Oppau der früheren I. G. Farbenindustrie.

größe 1–2 mm, das bei 150° im Stickstoffstrom aktiviert wurde. Die erhaltenen Meßwerte in cal/g Gel zeigt Tafel 1.

Tafel 1. Benetzungswärmen an weitporigem Silicagel
in cal/g Gel bei 20°

Substanz	Benetzungswärme cal/g	Substanz	Benetzungswärme cal/g
Wasser	16.1 ± 0.17	Dipropyläther	12.1 ± 0.23
Methanol	14.9 ± 0.10	<i>n</i> -Propylamin*) ...	22.8 ± 0.15
Äthanol	14.8 ± 0.08	Dioxan	15.4 ± 0.20
<i>n</i> -Propanol	14.1 ± 0.12	Essigsäure	13.3 ± 0.18
<i>n</i> -Butanol	13.0 ± 0.15	Propionsäure	13.2 ± 0.15
<i>n</i> -Hexanol	12.7 ± 0.14	Methylacetat	15.0 ± 0.20
<i>n</i> -Octanol	12.6 ± 0.10	Äthylacetat	14.4 ± 0.09
<i>n</i> -Decanol	12.7 ± 0.13	Hexylacetat	13.2 ± 0.15
<i>n</i> -Dodecanol	12.0 ± 0.09	Benzylacetat	13.7 ± 0.05
<i>n</i> -Hexadecanol ...	11.9 ± 0.13	techn. Hexan	5.3
<i>sek.</i> Butanol	12.4 ± 0.07	techn. Octan	5.1 ± 0.05
<i>tert.</i> Butanol	16.1 ± 0.15	Xylol	8.4 ± 0.05
Isopentanol	13.5	Benzol	7.85 ± 0.05
Aceton	16.1 ± 0.13	Thiophen	7.93 ± 0.03
Diäthylketon	14.0 ± 0.25	Nitromethan	10.9 ± 0.17
Butyron	12.8 ± 0.10	Nitroäthan	10.55 ± 0.05
Diäthyläther.....	12.6 ± 0.10		

*) Die besonders hohen Werte für die Amine lassen vermuten, daß eine Art Salzbildung in der Grenzschicht vor sich geht, s. auch R. Brill, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50, 54 [1944].

Die Zahlen lassen erkennen, daß Flüssigkeiten mit stark polaren Eigenschaften, wie allgemein bekannt, größere Benetzungswärmen besitzen als unpolare Flüssigkeiten. Bei genauerer Betrachtung fällt aber auf, daß kein einfacher funktioneller Zusammenhang zwischen der Wärmetönung und der Adsorptionsfestigkeit einerseits und der Polarität andererseits besteht. Offensichtlich wird sie bei den einzelnen Flüssigkeiten durch verschiedene Merkmale mehr oder weniger stark beeinflusst, von denen das Assoziationsvermögen sowie der Platzbedarf der adsorbierten Molekeln und nicht zuletzt die Oberflächenbeschaffenheit des Adsorbens eine bevorzugte Rolle spielen.

Daß die Benetzungswärmen der Ketone und Ester deutlich höher liegen als die der Alkohole von gleich langer Kette bzw. diese wiederum höher als die der entsprechenden Carbonsäuren, ist offensichtlich auf die stärkere Assoziation der jeweils letzteren zurückzuführen. Die Benetzung durch stark assoziierte Flüssigkeiten scheint demzufolge so zu verlaufen, daß bei Annäherung an die Geloberfläche zunächst die Assoziate aufspalten und dann erst die Monomeren mit den aus der Oberfläche des Adsorbens herausragenden OH-Gruppen bzw. den an der Oberfläche frei liegenden Sauerstoffatomen den Adsorptionskomplex bilden. Die Energie, die für die Aufspaltung der Assoziate benötigt wird, geht auf Kosten der freiwerdenden Benetzungswärme. Je größer der Assoziationsgrad und je stärker die Assoziationsbindfestigkeit zwischen den Monomeren sind, um so kleiner muß demnach die Benetzungswärme sein, wenn störende Einflüsse, wie z. B. Inhomogenität der

Geloberfläche oder Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekeln, nicht auftreten. Demzufolge muß also *tert.* Butanol, das so gut wie keine Assoziationsneigung zeigt, eine größere Benetzungswärme aufweisen als das *n*-Butanol, welches bereits sehr stark assoziiert ist. Entsprechendes gilt in noch größerem Maße für die Carbonsäuren, die zu den stärkst assoziierten organischen Verbindungen überhaupt rechnen.

Bei den normalen aliphatischen Alkoholen nimmt die Benetzungswärme mit zunehmender Zahl von Methylengruppen im Alkylrest ab, womit jedoch kein Anhaltspunkt gegeben ist, ob die Bindefestigkeit zwischen Adsorbens und Alkohol kleiner wird oder die Zahl der pro g Gel gebundenen Molekeln abnimmt. Einen genaueren Einblick in die energetischen Verhältnisse ermöglicht erst die Wärmetönung, die mit der Bindung eines Mols Alkohol verknüpft ist. Diese Zahlen sind experimentell erhältlich, wenn die adsorptive Bindung der Alkohole aus einer geeigneten Lösung erfolgt, wodurch die pro g Gel gebundene Alkoholmenge aus der Konzentrationsänderung der Lösung bestimmbar ist. Es muß dabei natürlich, um allzusehr ins Gewicht fallende Fehler zu vermeiden, ein Lösungsmittel verwendet werden, das nicht oder nur in vernachlässigbarer Menge adsorbiert wird. Am besten entsprechen dieser Anforderung die gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe.

Zur Bestimmung der integralen molaren Benetzungswärmen auf diese Weise können zwei Wege eingeschlagen werden. Entweder bestimmt man aus der Adsorptionsisotherme des betreffenden Alkohols dessen Sättigungswert und berechnet aus diesem durch Verknüpfung mit der Benetzungswärme des reinen Alkohols die molare Wärme oder aber man mißt die Benetzungswärme einer geeigneten Lösung, bestimmt gleichzeitig aus der Konzentrationsänderung der Lösung die adsorbierte Alkoholmenge und gewinnt schließlich aus diesen beiden Daten die molare Benetzungswärme, wobei allerdings eine Korrektur erforderlich ist, die dem Anteil der Benetzungswärme Rechnung trägt, der von dem adsorbierten Kohlenwasserstoff geliefert wird.

Der erste Weg ist im vorliegenden Falle besonders gut geeignet, da die Isothermen von ausgesprochenem Langmuir-Typus sind und schon bei relativ niedriger Gleichgewichtskonzentration die Sättigungswerte erhalten werden. Am Beispiel des Systems *n*-Butanol-techn. Octan*) ist zu ersehen (Tafel 2), daß bei einer Gleichgewichtskonzentration von 0.04 Mol Alkohol/l bereits der Sättigungswert erreicht ist.

Tafel 2. Adsorptionsisotherme des Systems *n*-Butanol-techn. Octan

Gleichgew.-Konz. Mol Alk./l	0.022	0.024	0.043	0.186	0.635	0.665	1.67
adsorb. Alk. Mol·10 ² /g Gel	0.126	0.131	0.135	0.136	0.137	0.137	0.138

Die Isothermen für die höhermolekularen normalen Alkohole verlaufen ähnlich. Die aus ihnen gewonnenen Sättigungswerte zeigt Tafel 3 (s. S. 402).

Wie aus den Meßergebnissen zu ersehen ist, nimmt die Adsorption pro g Gel mit steigender C-Zahl bei den untersten Gliedern der homologen Reihe zunächst ziemlich stark, bei den höheren dann nur noch sehr wenig ab, um

*) s. Beschreibung d. Versuche.

Tafel 3. Sättigungswert in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Adsorbierter Alkohol in Mol/g Gel

Alkohol C _n	Lösungsmittel	adsorb. Alk. Mol · 10 ²
1	n-Pentan	0.282
2	n-Heptan	0.204
3	techn. Octan	0.173
4	„	0.137
6	„	0.127
8	„	0.127
10	„	0.129
12	„	0.114
16	„	0.115

schließlich bei den langkettigen Alkoholen einem Grenzwert zuzustreben³⁾. Das Absinken wird offensichtlich durch die Molekelgröße der Alkohole und die dadurch hervorgerufene räumliche Hinderung bewirkt.

Errechnet man aus den kalorimetrisch bestimmten Benetzungswärmen und den gefundenen Sättigungswerten die molaren Benetzungswärmen, so ergeben sich die in Tafel 4 aufgeführten Werte.

Tafel 4. Molare Benetzungswärmen der *n*-aliphatischen Alkohole

C _n	adsorb. Alk. Mol. 10 ² /g Gel	Benetzungswärme cal/g Gel	molare Benetzungswärme in kcal
1	0.282	14.9	5.28
2	0.204	14.8	7.25
3	0.173	14.1	8.16
4	0.137	13.0	9.48
6	0.127	12.7	10.0
8	0.127	12.6	9.93
10	0.129	12.7	9.86
12	0.114	12.0	10.5
16	0.116	11.9	10.25

Man sieht, daß die molare Benetzungswärme zunächst mit steigender C-Zahl anwächst und etwa ab C₅ ziemlich konstant bleibt. Der adsorptive Vorgang ist also offensichtlich eine Funktion der OH-Gruppe. Der andere Weg führt zu ganz ähnlichen Resultaten.

Am Beispiel der Benetzung von Silicagel durch Äthanol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemische verschiedener Zusammensetzung nach den Untersuchungen von H. G. Grimm, W. Raudenbusch und H. Wolff²⁾ (s. Tafel 5) geht hervor, daß bei einem Gehalt von nur 5% Alkohol bereits 84% der Benetzungswärme des reinen Alkohols erzielt wird, verursacht durch dessen viel größere Adsorptionsneigung.

Wird mit G. A. Elton⁴⁾ angenommen, daß die Gesamtzahl der adsorbier-ten Molekeln für alle Mischverhältnisse praktisch gleich ist, d. h., daß die

³⁾ Vergl. auch S. G. Daniel, Trans. Faraday Soc. 47, 134 [1951].

⁴⁾ J. Chem. Soc. [London] 1951, 2958; 1952, 1955.

Tafel 5. Benetzungswärme von Äthanol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen an Silicagel

 $c = \% \text{ Alkohol in der Lösung, } q = \text{ Benetzungswärme}$

$c \%$	$q \text{ cal/g}$	$c \%$	$q \text{ cal/g}$
0	4.7	1	10.2
0.0156	5.3	5	11.4
0.0312	6.1	50	12.1
0.125	9.8	100	13.6
0.5	9.9		

Zahl der vom Gel gebundenen Tetrachlorkohlenstoff-Molekeln mit zunehmendem Prozentgehalt an Alkohol in der Mischung in dem Maße abnimmt, wie die Zahl der adsorbierten Alkoholmolekeln zunimmt, kann der Wärmebeitrag beider Komponenten zur Gesamtwärme abgeschätzt werden.

Folgende Überlegung möge dies erhellen: Die Gesamtzahl der adsorbierten Molekeln sei n , die Zahl der bei der Konzentration c adsorbierten Alkoholmolekeln x und somit die entspr. Zahl der adsorbierten Tetrachlorkohlenstoff-Molekeln $n - x$. Unter Verwendung der Benetzungswärmen der reinen Komponenten des obigen Beispiels und der Mischung mit dem Wert q ergibt sich folgende Beziehung:

$$x = \frac{n(q - 4.7)}{8.9}$$

Der Absolutwert von n ist hier jedoch unbekannt, er sei deshalb gleich 100% gesetzt. Wird nun für jedes Gemisch der zugehörige Wert von q in die obige Gleichung eingesetzt, so ergibt sich der jeweils entsprechende Wert von x . In Tafel 6 sind die Zahlen für eine Reihe von Gemischen zusammengestellt; q_1 und q_2 bedeuten die Beiträge der Benetzungswärmen beider Komponenten zu dem Gesamtwert q .

Tafel 6. Benetzungswärmen von Äthanol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen an Silicagel

 $q_{\text{Alk.}} = 13.6 \text{ cal, } q_{\text{Tetra}} = 4.7 \text{ cal}$

c % Alk. i. Mischg.	x adsorb. Alk. i. % von n	$n - x$ adsorb. CCl ₄ i. % von n	q Gesamt- Benetzg.- Wärme cal/g Gel	q_1 Beitrag d. Alk. z. Benetzg.- Wärme cal/g Gel	q_2 Beitrag d. CCl ₄ z. Benetzg.- Wärme cal/g Gel
0	—	100	4.7	—	4.7
0.5	58.5	41.5	9.9	7.95	1.95
1	61.8	38.2	10.2	8.40	1.8
5	75.4	24.6	11.4	10.25	1.15
50	83.1	16.9	12.1	11.30	0.8
100	100	—	13.6	13.6	—

Wie aus Tafel 6 zu ersehen ist, liefert Tetrachlorkohlenstoff in einer Mischung mit 5% Äthanol nur noch einen Beitrag von 1.15 cal zu dem Gesamtwert von 11.4 cal. Günstiger liegen die Verhältnisse, wenn unter gleichen Voraussetzungen Gemische aliphatischer Alkohole mit gesättigten Paraffinkohlenwasserstoffen betrachtet werden, wie in der vorliegenden Arbeit. Es

wurde hier absichtlich ein etwas höhersiedender Kohlenwasserstoff benutzt, um die Kohlenwasserstoffadsorption zugunsten der Alkoholadsorption möglichst zurückzudrängen. In Tafel 7 sind die Benetzungswärmen einer Reihe 10-proz. Alkohol-Lösungen in techn. Octan verglichen und in entsprechender Weise analysiert wie im Beispiel zuvor.

Tafel 7. Benetzungswärmen 10-proz. Lösungen von n -Alkoholen in techn. Octan
 $q_{\text{Octan}} = 5.1 \text{ cal}$

Alk. C_n	Benetzg.-Wärme cal/g Gel	$x \%$	$(n-x)\%$	cal/g Gel	
				q_1	q_2
1	15.2	100.0	—	15.2	—
2	14.5	96.8	3.2	14.35	0.15
3	13.7	95.5	4.5	13.45	0.25
4	12.8	97.5	2.5	12.65	0.15
6	12.3	94.7	5.3	12.0	0.30
8	11.7	88.0	12.0	11.1	0.60
10	11.4	82.9	17.1	10.5	0.90
12	11.1	87.0	13.0	10.45	0.65

Durch Verknüpfung der q_1 -Werte mit den aus der Konzentrationsänderung der Lösung bestimmten adsorbierten Alkoholmengen ergeben sich die molaren Benetzungswärmen der Alkohole; die berechneten Werte zeigt Tafel 8; sie stimmen mit den Werten der Tafel 4 gut überein.

Tafel 8. Molare Benetzungswärmen der n -aliphatischen Alkohole

C_n	adsorb. Alk. Mol·10 ² /g Gel	q_1	molare Benetzg.- Wärme in kcal
1	0.243	15.2	6.25
2	0.177	14.35	8.10
3	0.157	13.45	8.56
4	0.135	12.65	9.36
6	0.116	12.0	10.35
8	0.106	11.1	10.45
10	0.102	10.5	10.3
12	0.103	10.45	10.1

Die auf beiden Wegen ermittelten molaren Benetzungswärmen sind in ihrer Abhängigkeit von der Kettenlänge in der Abbild. aufgetragen. Oberhalb des Butanols sind sie für alle weiteren Glieder der homologen Reihe praktisch konstant. Offensichtlich ist der Grenzwert von etwa 10 kcal die Wärme, die bei der Bindung eines Mols OH-Gruppen bei der Belegungsdichte, wie sie für die Alkohole zwischen C_4 und C_{16} vorherrscht, frei wird. Die erheblich kleineren Werte für Methanol, Äthanol und Propanol könnten durch zwei Ursachen bedingt sein, einmal durch stärkere Assoziation ihrer Mole-

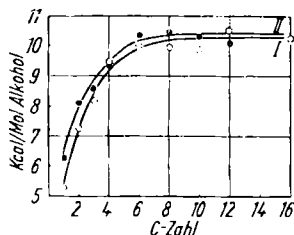
keln, zum anderen durch dichtere Belegung der Geloberfläche, bei der auch weniger aktive Stellen des Gels abgesättigt werden und diese entsprechend ihrer kleineren Potentiale kleinere Wärmebeiträge liefern.

Aus spektroskopischen Untersuchungen von J. Kreuzer⁵⁾, E. G. Hoffmann⁶⁾ und von R. Mecke und Mitarbb.⁷⁾ geht hervor, daß bei den normalen Alkoholen die Kettenlänge keinen nennenswerten Einfluß auf die Assoziation ausübt. Demnach müssen die kleineren Benetzungswärmen der ersten Glieder der homologen Reihe weniger durch Assoziationseffekte, in erster Linie aber durch die Eigenschaft der Geloberfläche verursacht werden, obwohl bekannt ist, daß diese verhältnismäßig homogen ist, wie z. B. G. Beggerow und P. Hardeck⁸⁾ bei der Messung der Adsorptionswärmen von Diäthyläther und Benzol fanden.

Was die Benetzungswärme der isomeren Butylalkohole anbelangt, so können deren unterschiedliche Werte (pro g Gel) wohl nur durch Assoziationseinflüsse erklärt werden. Auf Grund der geometrischen Struktur des tertiären Alkohols und des damit zu erwartenden größeren Platzbedarfes auf der Geloberfläche müßte die Benetzungswärme des tertiären Butanols eher kleiner als die des *n*-Butanols sein. In Wirklichkeit liegt sie jedoch erheblich höher, was somit nur durch die weit geringere Assoziationsneigung verursacht sein kann.

Während die Benetzungswärme die Energie darstellt, die frei wird, wenn das Adsorbat im flüssigen Zustand von der Geloberfläche gebunden wird, gelangt man bei der Adsorption aus der Gasphase zur Adsorptionswärme. Letztere setzt sich also aus Benetzungswärme und Verdampfungswärme zusammen. Die für die normalen aliphatischen Alkohole errechneten Adsorptionswärmen zeigt Tafel 9 (s. S. 406).

Als Verdampfungswärmen wurden die von F. D. Rossini⁹⁾ angegebenen Werte bei +25° eingesetzt (auf eine Korrektur der Verdampfungswärme für +20° wurde verzichtet). Vergleicht man die Adsorptionswärmen von Methanol, Äthanol und Propanol mit den von Beggerow und Hardeck auf direktem Wege erhaltenen, so findet man gute Übereinstimmung. Der Vergleich ist jedoch nicht ganz gerechtfertigt, da die Voraussetzungen, unter denen die genannten Autoren arbeiteten, etwas anders waren. Sie arbeiteten offensichtlich bei kleinerer Oberflächenbelegung und legten die zur Adsorption gelan-



Molare Benetzungswärmen der *n*-aliphatischen Alkohole an weitporigem Silicagel. I o aus Benetzungswärmen und Sättigungswerten, II • aus Benetzungswärmen der 10-proz. Lösungen.

⁵⁾ Z. physik. Chem., Abt. B. **49**, 309 [1941]; **53**, 213 [1943].

⁶⁾ Z. physik. Chem., Abt. B. **58**, 179 [1943].

⁷⁾ Naturwissenschaften **31**, 248 [1943]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50**, 57 [1944].

⁸⁾ Z. physik. Chem. **198**, 265 [1944].

⁹⁾ Bur. Standards J. Res. **13**, 192 [1934]; Landolt-Börnstein Bd. IIIc, S. 2725–29.

Tafel 9. Die Adsorptionswärmen der normalen aliphatischen Alkohole

Alkohol	Benetzg.- Wärme kcal/ Mol b. 20°	Verdampf.- Wärme kcal/ Mol b. 25°	Adsorpt.- Wärme kcal/ Mol b. 20–25°	Adsorpt.-Wärme kcal/Mol n. Beggerow u. Harteck*)
Methanol	5.28	8.94	14.22	15.2
Äthanol	7.25	10.12	17.37	17.3
Propanol	8.16	11.05	19.21	19.1
n-Butanol	9.48	11.80	21.28	
n-Pentanol	(9.7)	12.45	22.15	
n-Hexanol	10.0	13.05	23.05	
n-Heptanol	(9.9)	13.55	23.45	
n-Octanol	9.91	14.00	23.91	
n-Nonanol	(9.9)	14.40	24.30	
n-Decanol	9.89	14.70	24.60	

genden Alkoholmengen von vornherein fest. Bei weitgehender Absättigung der Oberfläche hätten sich etwas kleinere Werte für die molaren Adsorptionswärmen ergeben.

Beschreibung der Versuche*)

Bestimmung der Benetzungswärmen: Die Messungen wurden in einem Kalorimeter durchgeführt, das einen Wasserwert von etwa 580 cal hatte und elektrisch geeicht werden konnte. Das Kalorimetergefäß bestand aus einem dünnwandigen Jenaer Becherglas, dessen Rand abgesprengt war und enthielt 500 ccm Wasser; als Reaktionsgefäß diente ein weites dünnwandiges Reagensglas, auf dessen durch Ätzen aufgerauhter Außenfläche ein genau geeichter Nickelindraht (0.1 mm Durchmesser) von 60 Ohm aufgewickelt und gegen die Einwirkung von Wasser mit Zaponlack mehrfach dünn überzogen war. Kalorimeterflüssigkeit und Reaktionsgemisch wurden mittels Metallrührers gut durchmischt. Das Ganze stand in einem Dewar-Gefäß, das zur weiteren Isolierung in einem mit feinem Silicagel ausgekleideten Glasstutzen ruhte. – Für die elektrische Heizung wurde ein Präzisionsamperemeter benutzt und die Stromdauer mit einer guten Stoppuhr gemessen, sie lag zwischen 90 und 120 Sekunden. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 40 V und großer Kapazität, sie wurde somit nur wenig belastet und zeigte praktisch keinen Spannungsabfall.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde im Überschuß (etwa 25–35 ccm) eingewogen und nach konstantem Temperaturgang 18 g gut temperiertes Silicagel aus einem am Boden mit Schliffstopfen versehenem, direkt über der Flüssigkeit befindlichem Glasgefäß hinzugegeben, der Temperaturausgleich war meist nach 7–8 Min. erreicht. Nach jedem Versuch wurde unmittelbar anschließend die Gesamtkapazität des Kalorimeters bestimmt. Die Spannung an dem Heizwiderstand betrug etwa 30 V und die Stromstärke um 0.5 A.

Aktivierung des Silicagels: Sorgfältig ausgesiebtes weitporiges Gel (Hersteller: Werk Oppau der früheren I. G. Farbenindustrie) von der Korngröße 1–2 mm wurde in einem 1 m langen senkrecht stehenden 500 ccm fassenden Glasrohr mittels eines elektrischen Ofens 6 Stdn. bei 150° im Stickstoffstrom (100 l Stickstoff/l Gel/Stde.) sorgfältig getrocknet und anschließend im Stickstoffstrom erkalten gelassen. Das so gewonnene Gel war stets von gleicher Beschaffenheit und lieferte reproduzierbare Benetzungswärmen.

*) Die Untersuchungen wurden 1943 im Versuchslaboratorium der Leuna-Werke durchgeführt.

Reinigung der Substanzen: Die für die Messungen benutzten Flüssigkeiten würden zunächst über Calciumchlorid, Natriumsulfat oder Silicagel getrocknet und darauf zweimal über eine Halbmeterkolonne fraktionierend destilliert. Für die Bestimmung der Adsorptionssättigungswerte der *n*-aliphatischen Alkohole wurde als Lösungsmittel techn. Octan benutzt, das aus Fischer-Tropsch-Benzin gewonnen und zwecks voller Befreiung von olefinischen Bestandteilen über einen sulfidischen Kontakt hydriert worden war. Es bestand im wesentlichen aus *n*-Octan neben wenig *n*-Heptan und *n*-Nonan.

Bestimmung des Sättigungswertes für die Systeme Alkohol-Kohlenwasserstoff: 100 g aktives Gel wurden mit 400 g eines Alkohol-Octan-Gemisches geeigneter Zusammensetzung auf der Maschine 1 Stde. geschüttelt, die überstehende Lösung abgegossen und die Konzentrationsänderung bestimmt. Es zeigte sich, daß in allen Fällen bei Gleichgewichtskonzentrationen von 0.5 bis 1 Mol Alkohol/l Lösungsmittel der Sättigungswert erreicht war; zur Kontrolle wurden stets zwei weitere Versuche gemacht, und zwar derart, daß sich immer eine höhere und eine niedrigere Gleichgewichtskonzentration ergaben; waren die adsorbierten Mengen gleich, so galten sie als Sättigungswerte.

Sämtliche Messungen wurden in einem gleichmäßig temperierten Raum von $+20 \pm 1^{\circ}$ durchgeführt.

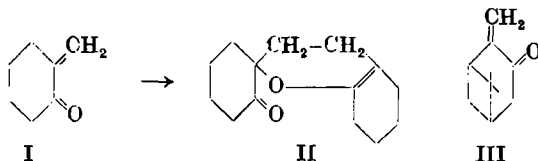
63. Wilhelm Treibs und Manfred Mühlstaedt: Über die Mannich-Basen des Cycloheptanon- und das 1-Methylen-cycloheptanon-(2)

[Aus dem Institut für organ. Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig]

(Eingegangen am 19. Januar 1954)

Aus den Hydrochloriden der Mannich-Basen des Cycloheptanon- wurde durch thermische Zersetzung das 1-Methylen-cycloheptanon-(2) dargestellt, das dimerisiert werden konnte. Die freien Mannich-Basen eignen sich zur Alkylierung des Cycloheptanon-.

Über die Darstellung von Mannich-Basen des Cyclohexanon- berichteten bereits 1920 C. Mannich und K. Braun¹⁾. 1941 erhielten C. Mannich und Ph. Hönig²⁾ durch thermische Zersetzung des [1-Piperidino-methyl]-cyclohexanon-(2)-Hydrochlorids das äußerst unbeständige monomere 1-Methylen-cyclohexanon-(2) (I), das bereits bei Zimmertemperatur kurz nach der Darstellung spontan und exotherm nach Art einer Diensynthese zu II dimerisierte und zuvor von K. Dimroth, K. Resin und H. Zetsch³⁾ überhaupt



nicht monomer gefaßt worden war. Das Pinocarvon (III), ein natürlich vorkommendes *o*-Methylenketon, ist dagegen viel beständiger, polymerisiert

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1874 [1920].

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 554 [1941].

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 1399 [1940].