

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und
Technischen Hochschule Breslau

Die Oberflächenspannung einiger Alkohole der Dekalin- und Hydrindanreihe

Von **Walter Hückel** und **Fritz Reimer**

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 3. Juni 1937)

Die nachstehend wiedergegebenen Messungen wurden gemacht, um festzustellen, ob stereoisomere Alkohole charakteristische Unterschiede in der Oberflächenspannung besitzen, die zu Konfigurationsbestimmungen herangezogen werden können. Bei den untersuchten Dekalolen und Hydrindanolen zeigen Isomere nur geringe Verschiedenheiten in der Oberflächenspannung, die mit Verschiedenheiten der Dichte parallel gehen: Das Isomere mit geringerer Dichte hat jeweils die geringere Oberflächenspannung; da bei cis-Verknüpfung der Ringe die Dichte größer ist als bei trans-Verknüpfung, haben die Dekalole der cis-Reihe eine etwas größere Oberflächenspannung als die der trans-Reihe. Im ganzen sind jedoch die Unterschiede in der Oberflächenspannung zu unerheblich, um für Konfigurationsbestimmungen nutzbringend verwertet werden zu können.

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung wurde die Methode von Samuel Sugden¹⁾ gewählt, da sie gestattet, mit wenig Substanz bei beliebigen Temperaturen zu arbeiten. Das bei Sugden beschriebene Verfahren wurde in der Weise geändert, daß man, ohne den Apparat auseinander nehmen zu müssen, mehrere Messungen in verschieden weiten Capillaren vornehmen kann, die dann den gleichen Wert für die Oberflächenspannung ergeben müssen. Der Apparat hatte folgendes

¹⁾ Journ. chem. Soc., London **119**, 1483—1492 (1921).

Aussehen: Ein Glasrohr *A* wurde an dem unteren Ende verjüngt und zugeblasen. In diese Verjüngung wurde ein Glasstab *B* hineingepaßt, der gute Führung haben muß. Auf den Glasstab schmilzt man 3 Capillaren *a*, *b*, *c* fest und darauf einen dünnen Glasstab *D*, der es gestattet, jeweils die Capillaren so zu drehen, daß zwei im Gesichtsfeld eines Kathetometers sind.

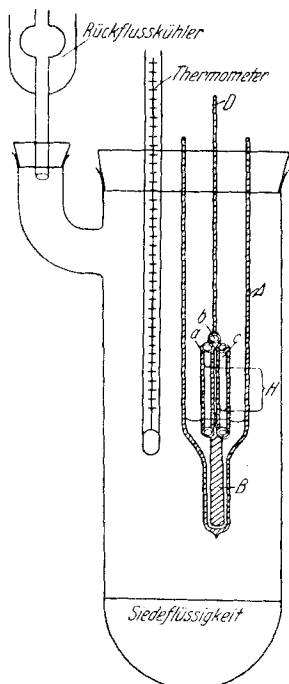


Fig. 1

Die 3 Capillaren haben einen verschiedenen Radius und oben wie unten, wo sie auf dem Glasstab *B* festgeschmolzen sind, Öffnungen. Die eingefüllte Flüssigkeit steht also in allen 3 Capillaren verschieden hoch. Durch einfaches Drehen der Capillaren kann man die Höhendifferenz zwischen *a* und *b* oder *a* und *c* oder *b* und *c* im Kathetometer ablesen und daraus die Oberflächenspannung errechnen.

Das Glasrohr *A* befindet sich in einem Gefäß, in dem man geeignete Substanzen unter Rückfluß zum Sieden erhitzen kann, die das Glasrohr *A* auf die gewünschte Temperatur bringen.

Die Capillaren wurden calibriert und, wie bei Sugden beschrieben, unter einem Mikroskop mittels Mikrometereinteilung ausgemessen. Ihre Radien waren:

Capillare *a* . . . $r_1 = 0,6197$ mm Capillare *b* . . . $r_2 = 1,0678$ mm
 Capillare *c* $r_3 = 1,5653$ mm

Als Siedeflüssigkeiten fanden Cyclohexan, Sdp. 81° ; Chloroform, Sdp. $61,5^\circ$; Propylchlorid, Sdp. 48° und Schwefelkohlenstoff, Sdp. 46° Verwendung. Die Berechnung wurde nach der bei Sugden angegebenen Formel

$$2\gamma \left(\frac{1}{b_1} - \frac{1}{b_2} \right) = H \cdot g \cdot (D - d),$$

γ = Oberflächenspannung in Dyn/cm,
 b_1 und b_2 = Krümmungsradien der Menisken,

H = Steighöhe, D = Dichte, d = Dampfdichte, $g = 981$ cm/sec²,
 vorgenommen.

Bei der Berechnung wurde die Dampfdichte vernachlässigt, ebenso die Änderung der Radien der Capillaren mit der Temperatur, da es in diesem Falle nicht darauf ankommt, absolute Werte zu erzielen. Die Dichten der gemessenen Substanzen zeigen im Bereich von 50—80° eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur. Sie wurden für die jeweils erforderliche Versuchstemperatur durch Interpolieren ermittelt.

Um die Genauigkeit der eigenen Messungen zu prüfen, wurden Kontrollmessungen an Benzol und Wasser durchgeführt und die Ergebnisse mit den von Sugden gefundenen verglichen.

Benzol: 20°, $D - d = 0,8771$

Capillaren a, c $H = 0,67$ cm $\gamma = 28,4$
 „ a, b $H = 0,462$ cm $\gamma = 28,5$

Im Mittel: $\gamma = 28,45$

Sugden findet für Benzol: $\gamma = 28,8$

Wasser: 20°, $D - d = 0,9965$

Capillaren a, c $H = 1,493$ cm $\gamma = 73,4$
 „ a, b $H = 1,042$ cm $\gamma = 74,2$

Im Mittel: $\gamma = 73,8$

Sugden findet für Wasser: $\gamma = 72,7$

Ergebnisse der Messungen:

Verbindung	Schmp. in °	Temp. in °	d_4^t	γ^1 (Mittelwert)
trans- β -Dekalol . .	75	80	0,9315	29,5
desgl. . .	53	61,8	0,9493	31,1
desgl. . .	53	80	0,9357	30,0
trans- α -Dekalol . .	49	46	0,9719	32,3
desgl. . .	49	80	0,9430	29,9
cis- β -Dekalol . . .	18	48,5	0,9892	32,6
desgl. . . .	18	79	0,9641	30,3
cis-5-Oxy-hydrindan	43	49	0,9853	35,5
desgl. . . .	43	60	0,9754	33,7
desgl. . . .	43	78,5	0,9584	31,3
cis-5-Oxy-hydrindan	20	46	0,9880	34,4
desgl. . . .	20	62	0,9747	32,7
desgl. . . .	20	79	0,9584	31,1
Menthol	43	62	0,8682	25,9
desgl. . . .	43	81,4	0,8523	23,6

¹⁾ Die Einzelwerte finden sich in der Dissertation von F. Reimer, Breslau 1936.

Die Abweichungen von den Messungen Sugdens erklären sich daraus, daß die Ablesegenauigkeit des verwendeten Kathetometers zu gering war und daß die Capillaren nicht vollkommen kreisrund waren.

Die Ablesegenauigkeit der Steighöhedifferenzen bei den Messungen an Dekalolen und Hydrindanolen wurde noch sehr erheblich dadurch beeinträchtigt, daß die Substanzen an der Glaswandung nicht ablaufende Tröpfchen bilden. Vor jeder Ablesung wurde daher der ganze Apparat kräftig geschüttelt.

Dichtebestimmungen

Verbindung	Schmp. in °	Temperatur			
		50,0°	60,0°	70,0°	80,0°
cis-5-Oxy-hydrindan	43	0,9844	—	0,9675	0,9575
cis- β -Dekalol . . .	18	0,9884	—	0,9694	0,9633
trans- β -Dekalol . . .	53	—	0,9507	—	0,9357
trans- α -Dekalol . . .	49	0,9685	—	—	0,9430
Menthol ¹⁾ ²⁾ . . .	43	0,8763	—	—	—

¹⁾ Nach Perkin, Journ. chem. Soc. London **81**, 309 (1902), hat Menthol die Dichte:

$$d_{50}^{50} = 0,8868, \quad d_{60}^{60} = 0,8835, \quad \text{d. i.} \quad d_{4}^{50} = 0,8762, \quad d_{4}^{60} = 0,8687.$$

²⁾ Nach Patterson-Taylor, Journ. chem. Soc. London **87**, 34 (1905), hat Menthol die Dichte: $d^{59} = 0,8699$, $d^{80} = 0,8534$.