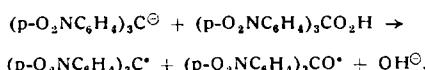


M. F. HAWTHORNE und G. S. HAMMOND, Ames (Iowa): *Die Oxydation des Tri-(p-nitrophenyl)-methan-Anions. Eine neue Redox-Reaktion* (vorgetr. von M. F. Hawthorne).

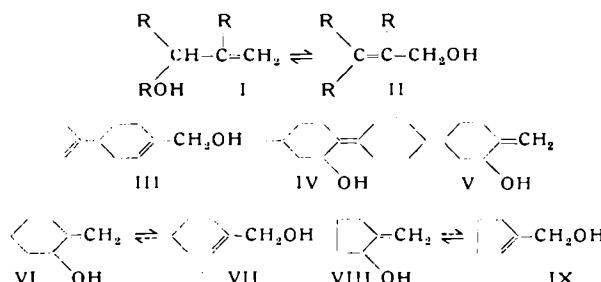
Tri-(p-nitrophenyl)-methan löst sich in alkoholischem KOH mit tiefvioletter Farbe, die beim Stehen an der Luft ziemlich rasch verschwindet. Als Oxydationsprodukte wurden Tri-(p-nitrophenyl)-methylhydroperoxyd, das entspr. Carbinol und p-Nitrophenol isoliert. Es wurde nachgewiesen, daß die beiden letzten Produkte nicht in größeren Mengen durch Zersetzung des Hydroperoxyds während der Luftoxydation des Anions entstehen. Das Carbinol wird durch Übertragung eines Einzelelektrons vom Anion auf das Hydroperoxyd nach folgender Gleichung gebildet:



Bei Behandlung einer Mischung des Hydroperoxyds und Kohlenwasserstoffs mit alkoholischem Alkali entstehen das Radikal und das Carbinol. Wahrscheinlich entzieht das Alkoxy-Radikal dem Lösungsmittel Wasserstoff. Die Herkunft der bei der Oxydation gebildeten kleinen Menge p-Nitrophenol ist noch ungeklärt.

O. H. WHEELER, Lafayette (Ind.): *Spannungseffekte bei der Umlagerung von Naturstoffen.*

Während offenkettige Allylkohole leicht der säurekatalysierten Isomerisierung $\text{I} \leftrightarrow \text{II}$ unterliegen, zeigen verwandte Cyclohexan- und Cyclopantan-Verbindungen ein unterschiedliches Verhalten. Perillaalkohol (III) ist stabil; das das isomere Allyl-System enthaltende Pulegol (IV) dagegen wird durch Säurespuren dehydratisiert. Sabinol (V), das das gleiche System in einem Cyclopantan-Ring enthält, zeigt diese Unbeständigkeit nicht. H. C. Brown, J. H. Brewster und H. Shechter haben neuerdings gezeigt, daß eine zu einem 6-Ring exocyclische Doppelbindung Labilität des Rings, eine zu einem 5-Ring exocyclische Doppelbindung Stabilisierung der Moleköl bewirkt. Die Anwendung dieses Prinzips auf Allyl-Systeme in Ringen erlaubt eine Erklärung der genannten Befunde. In den anionotropen Systemen VI und VII, sowie VIII und IX muß das Gleichgewicht im ersten Fall nach der rechten, im zweiten nach der linken Seite verschoben sein. Alkohole der Konstitution VI sollen dennoch instabil, solche der



Konstitution VII stabil gegen Säure, dagegen bei 5-Ringen Verbindungen von Typ VIII säurebeständig und solche der isomeren Struktur IX säureabil sein. Beispiele für diese Gesetzmäßigkeiten bieten die Stabilitätsverhältnisse bei den Terpenalkoholen. Die angestellten Überlegungen geben eine Möglichkeit zur Deutung der Umlagerungen von Terpen- und Steroidalkoholen.

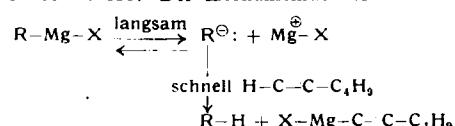
651 Frei P.

W. D. EMMONS, Huntsville (Ala.): *Oxydationsreaktionen mit Peroxytrifluoressigsäure.*

Peroxytrifluoressigsäure (I) stellt ein hervorragendes Reagenz zur Oxydation von Olefinen zu α -Glykolen, Anilinen zu Nitrobenzolen und Nitrosaminen zu Nitraminen dar². I ist aus 90 proz. H_2O_2 und überschüssiger Trifluoressigsäure oder vorteilhafter durch Zugabe von ausreichend Trifluoressigsäureanhydrid zu 90 proz. H_2O_2 in einem chlorierten Lösungsmittel (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) erhältlich, so daß die entstehende Lösung nur I und Trifluoressigsäure enthält. I reagiert mit Olefinen und negativ substituierten Olefinen rasch unter Bildung von Oxytrifluoracetaten, die durch Methanolysen in α -Glykole überführbar sind. Die anfänglich beobachtete Verunreinigung der Glykole mit hochsiedenden Äthern des Cellosolve-Typs wird durch Steigerung der wirksamen Konzentration an Triäthylammoniumtrifluoracetat zum Lösungsmittel, in dem die Reaktion abläuft, verhindert. Auf diese Weise werden ausgezeichnete Ausbeuten an reinen α -Glykolen erzielt. Die Oxydation von Anilinen zu Nitrobenzolen verläuft mit guter Ausbeute in CH_2Cl_2 , wobei die Umwandlung von m- und p-Phenyldiaminen in die entspr. Dinitrobenzole besonders bemerkenswert ist. Die Verbindungen fallen in großer Reinheit an und sind frei von Azoxybenzolen. Die Synthese von Nitraminen aus Nitrosaminen durch I-Oxydation verläuft ebenfalls glatt. Beispiele: Octen-(1) \rightarrow Octadiol-(1,2), Ausbeute 90%; Dodecen-(1) \rightarrow Dodecadiol-(1,2), 95%; Methylacrylat \rightarrow Methylglycerat, 70%; Methylmethacrylat \rightarrow Methyl-1,2-dioxyisobutyrat, 86%; Anilin \rightarrow Nitrobenzol, 89%; p-Toluidin \rightarrow p-Nitrotoluol, 73%; p-Phenyldiamin \rightarrow p-Dinitrobenzol, 86%; m-Phenyldiamin \rightarrow m-Dinitrobenzol, 76%; Dimethylnitrosamin \rightarrow Dimethylnitramin, 73%; Diäthylnitrosamin \rightarrow Diäthylnitramin, 91%; Dibutylnitrosamin \rightarrow Dibutylnitramin, 92%.

J. H. WOTIZ, C. A. HOLLINGSWORTH und R. DESSY, Pittsburgh (Pa.): *Die Umsetzung von Hexin-(1) mit einigen Alkyl- und Alkenylhalogeniden* (vorgetr. von J. H. Wotiz).

Bei der Reaktion $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}=\text{C}-\text{H} + \text{RMgX} \xrightarrow[\text{Ather}]{\text{sied.}} \text{C}_4\text{H}_9\text{C}=\text{C}-\text{MgX} + \text{R}-\text{H}$ (Gas) wurde die Geschwindigkeit der Gasentwicklung bestimmt. Die Halbwertszeit, d. h. die Zeit, bei der die Hälfte der theoretisch möglichen Gasmenge entwickelt ist, und die relative Reaktionsfähigkeit, bezogen auf die Reaktion mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} = 100$, waren: CH_3MgJ 12660 sec u. 6; CH_3MgBr 13000 u. 6; CH_3MgCl 5025 u. 16; $n\text{-C}_3\text{H}_8\text{MgBr}$ 1360 u. 59; $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ 1120 u. 71; $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ 792 u. 100; $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ 516 u. 155; $i\text{-C}_3\text{H}_8\text{MgBr}$ 380 u. 210; Allyl-MgBr 185 u. 435. Der Mechanismus der Reaktionen, die



eine Kinetik 1. Ordnung aufweisen, wird diskutiert und der Einfluß des Halogens ($\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$) und der Resonanz ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) untersucht. Die Stabilisierung von R^\ominus ist eine Funktion der Zahl der β -H-Atome, wofür die Bezeichnung „Hydridisierung“ vorgeschlagen wird. CH_3MgX enthält keine β -H-Atome und besitzt demgemäß geringe Reaktionsfähigkeit.

— M. [VB 591]

² J. Amer. chem. Soc. 75, 4623 [1953].

2. Aachener Kunststoff-Kolloquium

16. — 17. Juli 1954

W. HOLZMÜLLER, Leipzig: *Boltzmannstatistik und Platzwechselvorgänge bei Hochpolymeren¹.*

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsvorgänge und Fließerscheinungen in Hochpolymeren wird im allgem. auf den Exponentialansatz zurückgeführt. Man findet zu hohe Aktivierungsgesetze, bzw. eine schwer erklärbare Temperaturabhängigkeit, denn die verwendete Exponentialformel beruht auf der Boltzmann-Statistik, die eine Unabhängigkeit der der Statistik unterworfenen Teilchen voneinander im thermodynamischen Sinne voraussetzt. Diese Voraussetzung ist in Festkörpern nicht erfüllt. Verwendet man jedoch eine Statistik der Wärmewellen, wobei jedes für einen Platzwechsel in Frage kommende Teilchen gleichzeitig von zahlreichen Wärmewellen beeinflußt wird, dann ändert sich die Platzwechselwahrscheinlichkeit. Bei der Einwir-

¹ Z. physik. Chem. 202, 440 [1954] und ebenda, im Druck.

kung einer äußeren Spannung treten plastische bzw. plastisch-elastische Verformungen ein, die zu folgender Viscositätsformel führen:

$$\eta = \frac{3 e^{-\frac{\Delta u}{kT}} \cdot (kT)^{3n} \cdot (3n-1)!}{2 a^3 \cdot v \cdot (2n)^{3n-1} \cdot (\Delta u)^{3n-1}}$$

In dieser Formel bedeuten n = Kopplungsgrad, Δu = die zu überwindende Potentialschwelle, v = die Frequenz der Wärmewellen und a = einen mittleren gegenseitigen Abstand von Teilchen zu Teilchen. Man kann mit dieser Formel die gemessenen Viscositätswerte hochpolymärer Substanzen gut wiedergeben, wobei jedoch die Konstanten a , v und n unsicher sind und somit diese Formel wesentlich nur Bedeutung hat zur kinetischen Erklärung des Fließmechanismus. Es soll versucht werden durch Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit und deren molekularkinetischer Auswertung Hinweise auf den Kopplungsgrad n zu erhalten.

E. JENCKEL, Aachen: Über das plastisch-elastische Verhalten von Hochpolymeren.

Es wird ein mechanisches Modell aus einer Feder und einer Art Dämpfungskolben vorgeführt, welches wesentliche Charakteristika des plastisch-elastischen Verhaltens, die Spannungs-Relaxation, das Kriechen, die Dämpfung freier Schwingungen und die Phasenverschiebung bei erzwungenen Schwingungen, wiedergibt. Das wirkliche Verhalten von plastisch-elastischen Stoffen, insbes. von Hochpolymeren, weicht vom Verhalten des einfachen Modells ab. Erstens müssen mehrere einfache Modelle nebeneinander geschaltet werden, nämlich 3 Modelle beim Polymethacrylester und 2 Modelle beim vernetzten Polystyrol^{2, 3}. Zweitens beobachtet man Abweichungen in der Häufigkeit von der Zeit oder der Frequenz, die durch eine Verteilung der sog. Relaxationszeiten eines einzelnen Modells beschrieben werden können. Versuche⁴ der Spannungsrelaxation und der Schwingungsdämpfung an vernetztem Polystyrol in Abhängigkeit von der Temperatur lassen sich, wenigstens in dem der Messung zugänglichen Zeitintervall durch eine „zeitabhängige“ Relaxationszeit $\tau = a + bt$ wiedergeben, die einer Verteilungsfunktion gleichwertig ist. Die Verteilung hat im Glaszustand eine nahezu konstante Breite, verengt sich aber im Zustand der Schmelze mit steigender Temperatur.

G. REHAGE, Aachen: Nachwirkungerscheinungen des Polystyrols unterhalb der Einfriertemperatur.

Es wurde der Brechungsindex von Polystyrol zwischen 200 °C und -40 °C gemessen. Während oberhalb der Einfriertemperatur der Brechungsindex den Gleichgewichtswert innerhalb der Zeit der Einstellung des thermischen Gleichgewichts erreicht, beobachtet man unterhalb der Einfriertemperatur nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts eine Änderung des Brechungsindex in Richtung auf die Gleichgewichtskurve. Analog zur Volumennachwirkung von Gläsern⁴) bezeichnet man die Erscheinung als Brechungsindexnachwirkung. Es wird eine Gleichung angegeben, welche die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Zeit bei den gemessenen Temperaturen quantitativ wiedergibt. Daraus folgt durch einfache Rechnung die entsprechende Gleichung für die Volumennachwirkung. Die Relaxationszeit der Brechungsindex-(Volumen)-Nachwirkung wächst exponentiell mit 1/T und beträgt bei der Einfriertemperatur 5 Minuten. Die Aktivierungsenergie der Nachwirkung ist von der Größenordnung der Aktivierungsenergie der Viscosität. Misst man den Brechungsindex in Abhängigkeit von der Temperatur bei vorgegebener Abkühlungs- bzw. Aufheizgeschwindigkeit, so liegen die Kurven als Folge der thermischen Nachwirkung um so höher, je geringer die Abkühlungs- bzw. Aufheizgeschwindigkeit ist. Kühlt man eine Probe von einer Temperatur oberhalb der Einfriertemperatur auf eine Temperatur unterhalb derselben ab und erhitzt anschließend wieder bis zur Einfriertemperatur, so liegt die Erwärmungskurve stets oberhalb der Abkühlungskurve. Diese Hysterese ist ebenfalls eine Folge der thermischen Nachwirkung.

H. A. DIEU, Lüttich: Über die Polydispersität der Sedimentationskonstanten beim Ultrazentrifugieren von makromolekularen Systemen.

K. SCHMOLL, Aachen: Dampfdruckmessungen von Polystyrol-Lösungen im ganzen Konzentrationsbereich.

Vortr. hat statische Dampfdruckmessungen an Polystyrol-Lösungen in Toluol und Cyclohexan über den ganzen Konzentrationsbereich bei verschiedenen Temperaturen unternommen und die Ergebnisse mit den modernen statistisch-thermodynamischen Theorien für hochpolymere Lösungen diskutiert. Das System Polystyrol-Toluol lässt sich als athermische Lösung thermodynamisch beschreiben, wenn der Einfluß der Solvatation durch ein halbempirisches Zusatzglied zur Huggins-Floryschen Gleichung für das chemische Potential der Verdünnung eines athermischen Systems berücksichtigt wurde. Dieses Zusatzglied war vom Lösungsmittel abhängig, von Temperatur, Konzentration und Polymerisationsgrad des Polystyrols dagegen unabhängig. Die Polymerisationsgrade der untersuchten Polystyrol-Sorten waren von der Größenordnung (1-12)·10⁴.

Die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials der Verdünnung für das System Polystyrol-Cyclohexan konnte mit dem halbempirischen Ansatz von Huggins unter Berücksichtigung einer linearen Konzentrationsabhängigkeit der Wechselwirkungskonstanten im höheren Konzentrations-

²⁾ G. Keller, Dissertat. Aachen 1952. E. Klein u. E. Jenckel, Z. Naturforschg. 7a, 800 [1952]; E. Jenckel, H. Hertog u. E. Klein, ebenda 8a, 255 [1953]; E. Jenckel u. K. H. Illers, ebenda 9a, 440 [1954]; E. Jenckel u. E. Klein, ebenda 7a, 619 [1952]; E. Jenckel u. W. Backes, unveröffentlicht.

³⁾ E. Jenckel u. M. Coenen, unveröffentlicht.

⁴⁾ E. Jenckel, Z. Elektrochem. 43, 796 [1936].

gebiet durch verschiedenartige, analytische Ausdrücke quantitativ beschrieben werden. Die aus den Dampfdruckmessungen empirisch gefundenen Gleichungen für das System Polystyrol-Cyclohexan wurden mit den neuesten Entmischungsdaten verglichen und diskutiert. Es zeigte sich, daß Dampfdruck und Entmischung von Polystyrol-Lösungen in Cyclohexan sich nur von einer zumindest vier-parametrischen Darstellung des chemischen Potentials der Verdünnung beschreiben lassen.

K. GORKE, Aachen: Die Lösungswärmen einiger Polystyrol-Lösungen im ganzen Konzentrationsbereich.

In einem hochempfindlichen Differentialkalorimeter wurden die integralen Verdünnungswärmen der Systeme Toluol-Polystyrol, Äthylbenzol-Polystyrol und Chlorbenzol-Polystyrol über den gesamten Konzentrationsbereich gemessen. Daraus berechnet man die totale Mischungsenthalpie für die beiden erstgenannten Systeme zu Null. Das System Chlorbenzol-Polystyrol liefert nach Berücksichtigung der Einfrierwärmeeffekte⁵⁾ einen S-förmigen Kurvenverlauf mit einem Maximum auf der Seite des Polystyrols (Grundmolenbruch $x = 0,98$) und einem Minimum bei $x = 0,68$. Aus der Kenntnis der Einfrierwärmeeffekte in Abhängigkeit von der Konzentration in den beiden genannten athermischen Systemen wird abgeleitet, daß es in der hochmolekularen Chemie Systeme gibt, deren energetische Wechselwirkungen im Zustand des inneren, thermodynamischen Gleichgewichts Null, im glasigen Zustand jedoch ungleich Null sind.

J. SMIDT, München: Über polymere 1-Alkoxybutadiene.

1-Alkoxybutadiene polymerisieren in 1,2- und 1,4-Stellung. Reaktionen der Polymeren, z. B. Polyadditionen, laufen an den Stellen ab, an denen 1,2-Konfiguration vorliegt. Es wird eine einfache Methode zu ihrer quantitativen Bestimmung aufgezeigt. Während man beim Polybutadien und einigen Derivaten Einblick in die Feinstruktur durch Ozon-Abbau, Doppelbindungsbestimmung bzw. Infrarotsorption erhalten hat, gelingt dies bei den polymeren 1-Alkoxybutadienen schon durch Bestimmung der freien Aldehyd-Gruppen, die bei der saueren Hydrolyse aus 1,2-Konfiguration entstehen. Auf diese Weise werden bei niedrigpolymerem 1-Methoxybutadien Werte von 16-18 % gefunden. Die Aldehyd-haltigen Polymere reagieren mit Hydrazin-hydrat zu Hydrazonen und vernetzen, gummiartigen Azinen. Die gleiche Methode läßt sich auf die polymeren 1-Acyloxybutadienen übertragen, die sich auch in ihren Polymerreaktionen ähnlich verhalten.

H. v. LILLIN, Aachen: Über einen für Schwermetallionen selektiven Ionenaustauscher.

Die Selektivität der Ionenaustauscher wird bislang auf die unterschiedlichen Eigenschaften der beim Austausch konkurrierenden Ionen, z. B. in ihrer Ladung, im Radius der Hydrathülle oder im Einfluß des Aktivitätskoeffizienten zurückgeführt. Demnach müßten also die Selektivitätsabstufungen für alle Austauscherharztypen mehr oder weniger gleich sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Der Chemismus der Austauscherharze wird eingeführt, wenn man eine unterschiedliche Löslichkeit der verschiedenen „Harzsalze“ annimmt. Je geringer das Löslichkeitsprodukt des gebildeten „Salzes“, desto größer die Selektivität des Harzes für das betreffende Ion. Zur Prüfung wurde ein Harz aus Resorcin, Formaldehyd und einem org. Reagenz auf Schwermetalle hergestellt (Na-Salz der Anthranilsäure bzw. 8-Oxychinolin), wobei die Fällungseigenschaften dieser Reagenzien erhalten bleiben sollten. Diese Harze sind außerordentlich selektiv gegenüber Schwermetallen und werden selbst durch einen zehnfachen Überschuß an Na⁺ in ihrer Aufnahmefähigkeit gegenüber ersteren nur unwesentlich beeinflußt. Ein Nachteil der Harze ist jedoch die starke Abhängigkeit dieser Aufnahmefähigkeit vom pH-Wert, was eine 2-Stufenregeneration der beladenen Harze erforderlich macht: 1.) Eluierung mit Säure, 2.) Überführung der H⁺-Form des Harzes in die Na⁺-Form mittels Sodalösung oder verd. NaOH. Zur Prüfung des Zusammenhangs zwischen Selektivität und Löslichkeit der „Harzsalze“ wurde die spez. Leitfähigkeit der hergestellten Harze in ihren verschiedenen Metallformen bestimmt. Die Leitfähigkeit der Schwermetallformen ist um 3 Zehnerpotenzen niedriger als diejenige der Na-Form und stimmt mit denjenigen der Schwermetall-Anthranilate gut überein.

H. BROCKHAUS, Aachen: Die Kinetik des thermischen Abbaus von Polymethacrylsäure-methylester.

Beim thermischen Abbau zwischen 200 °C und 300 °C im Vakuum zerfällt Polymethacrylsäure-methylester ausschließlich unter Bildung des monomeren Esters. Durch negative Katalyse, durch Zusätze geringer Konzentration und durch photochemische Untersuchungen, bei denen sich die Quantenausbeute größer als 1

⁵⁾ E. Jenckel u. K. Gorke, Z. Naturforschg. 7a, 630 [1952].

erweist⁶), ist bewiesen, daß es sich um eine Kettenreaktion handelt. Der Polymerisationsgrad bleibt bei kurzen Ketten ($P < 1000$) während der Reaktion bis zu 90 proz. Abbau konstant, während er bei höheren Polymerisationsgraden abfällt. Nimmt man als Reaktionsverlauf eine umgekehrte Polymerisation an (Start, Abspaltung von Monomerem, Abbruch), so ergibt sich eine kinetische Kettenlänge von etwa 1000 Gliedern. Die Abbaugeschwindigkeit ist bei kurzen Ketten etwas größer als bei langen. Daraus folgt, daß die schwachen Stellen der Moleköl verteilt sein können, da sonst die Abbaugeschwindigkeit proportional der Kettenlänge sein müßte. Nimmt man die schwache Stelle am Ende einer Kette an, so ist die Abbaugeschwindigkeit unabhängig von der Kettenlänge. Bei einem Polymerisat, das mit einem chlorierten Benzoylperoxyd als Polymerisationsbeschleuniger hergestellt wurde, fand sich das Chlor nach der Zersetzung im Rückstand. Damit ist gezeigt, daß der Start an dem Ende der Kette beginnt, an dem kein Benzoyl-Rest sitzt.

K. CRUSE, Aachen: *p_H-Messungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln* (erscheint demnächst in „Regelungstechnik“).

R. HAASE, Aachen: *Schmelzdiagramme von Salzschmelzen*. Die allgemeine Formel für das isobare Gleichgewicht zwischen der reinen Komponente 1 („Lösungsmittel“) als festem Bodenkörper und einer binären Lösung bei der Temperatur T („Schmelzpunkt oder Gefrierpunkt“) und der Konzentration x (= Molenbruch des „gelösten Stoffes“, d. h. der Komponente 2 in der Lösung) lautet für den Fall, daß beide Komponenten dissoziert sind (Dissoziationsgrade α_1 und α_2) und evtl. gemeinsame Teilchenarten enthalten:

$$\frac{L_1}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) = \sum_i \left(v_i \ln \frac{v_i \cdot \alpha_1 (1-x) + v_i' \cdot \alpha_2 \cdot x}{1 + (v_i - 1) \cdot \alpha_1 + (v_i - 1) \cdot \alpha_2 x} \right) - \sum_i \left(v_i \ln \frac{v_i \alpha_1^0}{1 + (v_i - 1) \cdot \alpha_1^0} \right) - v_1 \ln f_1.$$

Hierin ist \bar{L}_1 die (mittlere) molare Schmelzwärme, T_1 der Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels, v_i bzw. v_i' die Zahl der Teilchen der Sorte i , die durch Dissoziation einer Moleköl der Komponente 1 bzw. 2 entsteht ($v_i' = 0$ für alle Lösungsmittelteilchen, die nicht im gelösten Stoff vorkommen), Σ das Zeichen für Summation über alle Spaltprodukte des Lösungsmittels, $v_1 = \sum_i v_i$, v_2 die entsprechende Summe über alle Teilchen des gelösten Stoffes, $\alpha_1^0 = \lim_{x \rightarrow 0} \alpha_1$ und f_1 der mittlere Aktivitätskoeffizient der Komponente 1 in der Lösung (Normierung: $\lim_{x \rightarrow 0} (\ln f_1) = 0$). Im allgemeinen sind α_1 , α_2 und f_1 unbekannte Funktionen der Temperatur und der Zusammensetzung der Lösung. Eine aus obiger Gleichung ablesbare Formel⁷) für die Grenzneigung ($dT/dx|_{x=0}$) der Schmelzpunktskurve gestattet Rückschlüsse auf den Molekularzustand beider Komponenten und zeigt bei Vergleich mit der Erfahrung, daß in binären Salzschmelzen bei unendlicher Verdünnung beide Komponenten praktisch völlig dissoziert sind⁷).

Nach Messungen von Doucet⁸) gilt beim System $\text{KNO}_3\text{-AgNO}_3$ für das gesamte Schmelzdiagramm die obige Gleichung mit $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = 1$, $\ln f_1 = 0$. Das bedeutet, daß diese binäre Salzschmelze im Temperaturbereich zwischen 125 °C (eutektischer Punkt) und

⁶) P. R. E. G. Cowley u. H. W. Melville, Proc. Roy. Soc. A 210, 461 [1952].

⁷) R. Haase, Z. Naturforsch. 8a, 380 [1953].

⁸) Y. Doucet, Rev. Scientifique 97, 19 [1953].

334 °C ($\text{Fp } \text{KNO}_3$) hinsichtlich beider Komponenten vollständig dissoziert ist und eine ideale flüssige Mischung darstellt. Bei fast allen anderen bisher untersuchten Salzschmelzen handelt es sich sicherlich nicht um ideale Gemische.

R. JUNGK, Aachen: *Spezifische Viscosität des Polystyrols in einigen schlechten Lösungsmitteln*.

Es wird die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit von η_{sp}/c eines Polystyrols mit dem (viscosimetrischen) Molekulargewicht 170000 in Dioxan, Cyclohexan und Malonester gemessen. Der Konzentrationsbereich beträgt 0,15 %—4,0 % (Gewichtsprozent), der Temperaturbereich 30°—80 °C. (Temperaturkonstanz $\pm 1/1000$ °C). η_{sp}/c zeigt in verdünnten Lösungen eine lineare Abhängigkeit von c :

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k' \cdot [\eta]^2 \cdot c.$$

Je besser das Lösungsmittel ist (nach der Entmischungstemperatur beurteilt), umso größer ist die „intrinsic viscosity“ $[\eta]$, und die zugehörige Steigung $k' \cdot [\eta]^2$. Die beiden letzten Größen stehen in dem empirischen Zusammenhang

$$k' \cdot [\eta]^2 = \alpha + \beta \cdot [\eta].$$

Aus den beiden Gleichungen folgt rein formell, daß die rückwärtigen Verlängerungen der η_{sp}/c -Kurven zu negativen Konzentrationen sich in einem Punkte schneiden. Dieser Schnittpunkt ist temperaturabhängig. Seine Koordinaten ergeben sich zu $c_x = -1/\sigma$ und $(\eta_{sp}/c)_{c_x} = -\alpha/\sigma$. Der experimentell und theoretisch gefundene Punkt stimmt gut überein. Eine physikalische Bedeutung des Schnittpunktes kann nicht gegeben werden; die einzelnen Parameter α und σ jedoch lassen sich erklären.

A. NOG AJ, Aachen: *Über die Löslichkeit linearer und verzweigter Polyester*.

Es wurden in ihrer Struktur möglichst ähnliche lineare und verzweigte Polyester hergestellt. Zur Kondensation wurden in der Hauptsache Glykol und Adipinsäure verwendet. Als Verzweigungskomponenten dienten ca. 10 Molprozent Trimethyloläthan bzw. Trimethylolpropan. In die linearen Ester wurde das den Verzweigungskomponenten strukturanaologe 2,2-Dimethylpropanediol(1,3) in gleicher Menge einkondensiert. Ihr Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Diphenyl bestimmt. Es liegt, je nach Konditionsbedingungen, zwischen 1000 und 3000. Das Molekulargewicht, in Verbindung mit der Endgruppenbestimmung, ermöglichte eine Berechnung des Verzweigungsgrades. Die Entmischungskurven der Polyester in aliphatischen Alkoholen wurden aufgenommen (Propanol, Butanol, Heptyl- und Octylalkohol). Trägt man die kritische Entmischungstemperatur der einzelnen Ester gegen das Molekulargewicht des Lösungsmittels auf, so ergeben sich ansteigende Geraden, die annähernd parallel verlaufen. Sowohl Zahl und Art der Endgruppen, als auch das Molekulargewicht der Polyester beeinflußt die Lage der kritischen Temperatur nicht erheblich. Mit steigendem Verzweigungsgrad (Zahl der Verzweigungsstellen pro Polyestermoleköl) dagegen steigt auch die kritische Entmischungstemperatur. Gegen den Verzweigungsgrad aufgetragen ergibt sich, gleiches Lösungsmittel vorausgesetzt, eine ansteigende Gerade. Zur Erklärung der schlechteren Löslichkeit wird der Lösevorgang betrachtet. Die van der Waalschen Kräfte zwischen 2 Polyesterketten werden beim Lösen überwunden. Bei verzweigten Estern ist die „benachbarte“ Kette die Seitenkette, für die die Wahrscheinlichkeit van der Waalscher Bindungen infolge der Hauptvalenzbindung mit der Hauptkette größer ist als bei zwei nebeneinander befindlichen linearen Molekülen.

v. L. [VB 602]

GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie

Mainz, vom 26. bis 29. Mai 1954

M. MAUTNER, Zagreb: *Die technologische Bedeutung der Lebensmittelanalyse, dargestellt an Hand der Übungen im Institut für allgemeine und Lebensmitteltechnologie der Universität Zagreb*.

Von der Universität Zagreb wurde ein Fabrikraum inmitten eines großen Lebensmittelbetriebes mit Anschlüssen für Dampf, Strom, Druckluft usw. gemietet und apparativ eingerichtet. Vom 8. Semester ab können die Studierenden dort an Übungen teilnehmen. In der ersten Gruppe lernen sie die technische Handhabung der Apparaturen zunächst in Einzeloperationen, später werden bekannte Operationen in halbtechnischem Maßstab unter ständiger analytischer Kontrolle und Bestimmung der Ausbeute auch bei den Zwischenprodukten geübt. In der zweiten Gruppe werden aktuelle Aufgaben aus Wissenschaft oder Praxis als gleichzeitige Diplomarbeiten gelöst.

F. KIERMEIER, Weihenstephan: *Querschnitt durch lebensmittelchemische Problemstellungen*.

K. WOIDICH, Wien: *Das neue österreichische Lebensmittelbuch*.

Das österreichische Lebensmittelbuch hat den Charakter eines — allerdings sehr gewichtigen — Sachverständigengutachtens. Herausgegeben wird es von der nach § 23 des Lebensmittelgesetzes bestellten Codexkommission. Sie besteht z. Zt. etwa zur Hälfte aus Wissenschaftlern und zu je einem Viertel aus Vertretern der Behörden und der Wirtschaft. Inhaltlich befaßt sich das LMB mit der Verlautbarung von Untersuchungsmethoden, Beurteilungsgrundsätzen, Begriffsbestimmungen, Richtlinien für den Verkehr mit Lebensmitteln und den Verfahren mit beanstandeten Lebensmitteln.