

obachtet, je negativere Normalredoxpotentiale den betreffenden Farbstoffen zukommen. Auch die *Geschwindigkeiten* der Potentialänderungen unterliegen dieser Regel und die genannten Farbstoffe bilden so

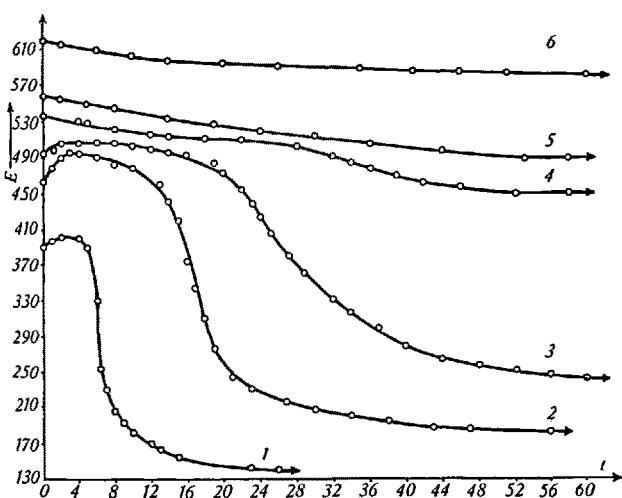


Fig. 1. Thionin-Thiosinamin- $\text{CuSO}_4$ . 1 Zusatzfrei; 2  $\text{CuSO}_4$   $1 \cdot 10^{-4}$  Mol/l; 3  $2 \cdot 10^{-4}$  Mol/l; 4  $5 \cdot 10^{-4}$  Mol/l; 5  $1 \cdot 10^{-3}$  Mol/l; 6  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/l.  $E$  = Redoxpotential in Millivolt bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode.  $t$  = Reaktionszeit in Minuten.

auch bezüglich des photogalvanischen Effektes eine «kinetische homologe Reihe»<sup>1</sup>.

Zahlreiche Versuche über den Einfluß von Fremdstoffzusatz wurden durchgeführt. Eine wesentliche Änderung des Effektes bewirken vorwiegend anorganische

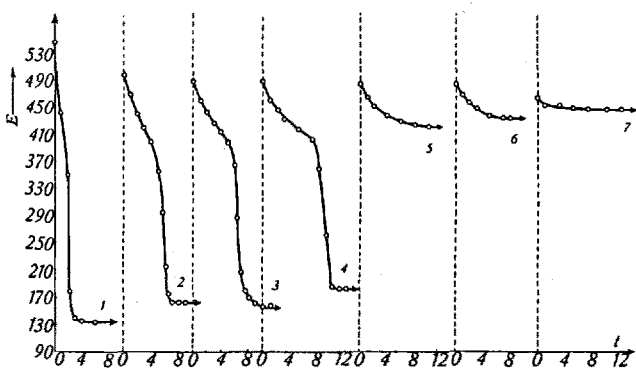


Fig. 2. Thionin-Diäthylthiosinamin-KJ. 1 Zusatzfrei; 2 KJ  $5 \cdot 10^{-4}$  Mol/l; 3  $1 \cdot 10^{-3}$  Mol/l; 4  $2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l; 5  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l; 6  $3 \cdot 10^{-3}$  Mol/l; 7  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/l.

und organische Oxydations- und Reduktionsmittel. Kleine Konzentrationen von Oxydationsmitteln ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  u. a.) vergrößern den photogalvanischen Effekt, wobei Änderungen des Elektrodenpotentials bis zu 500 mV beobachtet wurden. Größere Konzentrationen derselben Zusatzstoffe bewirken jedoch eine Verminderung des Effektes und führen schließlich zu einer *Stabilisierung* des Elektrodenpotentials und des Farbstoffes dem Lichte gegenüber (Fig. 1). Reduktionsmittel wirken durchwegs nur vermindern

auf den Effekt, bzw. bei größerer Konzentration stabilisierend (Fig. 2). Das Stabilisierungspotential ist bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln immer wesentlich positiver als das Thioninpotential ohne Fremdstoffzusatz, bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln jedoch wesentlich negativer. Die Geschwindigkeiten der Potentialänderungen werden bei allen Fremdstoffwirkungen *vermindert*, wobei offenbar Beziehungen zwischen dieser *Inhibitorwirkung* und dem Stabilisierungspotential vorhanden sind. Die bekannten Gesetzmäßigkeiten der Inhibitorwirkungen<sup>1</sup> bei chemischen Reaktionen lassen sich auch auf den untersuchten photogalvanischen Effekt anwenden, wobei die Kenntnis des Stabilisierungspotentials einen Vorteil darstellt.

K. WEBER und E. MATIJEVIĆ

Zagreb (Jugoslawien), den 8. März 1947.

### Summary

An attempt has been made to systematize the phenomena which are included by the term of "Becquerel's effect". BECQUEREL's photogalvanic effect has been thoroughly investigated on systems composed of organic redox-dyes and organic acceptors, especially regarding the speed of changes in potential and the influence of reducing and oxidizing agents. Possibilities of increasing and stabilizing the electromotor forces of the investigated photogalvanic cells have been ascertained. It has been proved that the well known rules governing inhibition of chemical reaction apply to the investigated systems.

<sup>1</sup> E. BAUR, Zahlreiche Arbeiten in *Helv. chim. acta*, ab 1929. – K. WEBER, Inhibitorwirkungen, Stuttgart 1938. – C. OUELLET, *Helv. chim. acta* 14, 936 (1931).

### Der Typus der Polymerisation des flüssigen Vinylchlorids

Untersuchungen über die Polymerisation des Vinylchlorids, welche wir vor einiger Zeit aufgenommen haben, lieferten schon einige recht aufschlußreiche Ergebnisse. Wir teilen diese im folgenden kurz mit.

Wir haben das Vinylchlorid von allen Beimengungen möglichst weitgehend befreit und zur Polymerisation in Röhren aus Jenaer Geräteglas im Hochvakuum eingeschmolzen. Zuerst stellten wir einige Versuche über die thermische Polymerisation bei 20, 50, 70, 90, 100 und 110° an. Durch Einhalten sehr sauberer Versuchsbedingungen, besonders durch sorgfältige Entfernung des Sauerstoffs, konnten wir erreichen, daß auch bei langer Versuchsdauer (bei 20° 1000 Stunden, bei 70° 300 Stunden, bei 90° 50 Stunden) keinerlei Veränderung des Monomeren eintrat. War die Entfernung des Sauerstoffs nicht so vollkommen, so entstand ziemlich rasch eine ganz leichte weißliche Trübung, die aber auch bei langer Versuchsdauer (bei 50° 500 Stunden, bei 100° 35 Stunden) sich nicht merklich verstärkte. Sie entsprach in dem Versuch bei 50° etwa einem Polymerisationsumsatz von 0,007% und konnte bei dem 100°-Versuch gewichtsmäßig überhaupt nicht erfaßt werden. Daß es sich hier tatsächlich um eine Sauerstoffwirkung handelt, wurde durch eigene Versuche mit Sauerstoffzusatz sichergestellt. Feuchtigkeitsspuren hatten keine polymerisierende Wirkung. Es sei noch erwähnt, daß bei den Proben, die lange Zeit bei höheren Temperaturen gehalten worden waren, nach der Ent-

<sup>1</sup> O. DIMROTH, *Angew. Chemie* 46, 571 (1932). – K. WEBER, *Z. physikal. Chemie (A)* 172, 459 (1935); (B) 30, 69 (1935). – CHOW F. BACON, *J. Amer. chem. Soc.* 57, 1437 (1935).

fernung des Vinylchlorids in den Reaktionsröhren ein chloroformähnlicher Geruch zu bemerken war, der vielleicht von spurenweise gebildetem Dimeren herrührte. Die nächsten Versuche führten wir mit Zusatz von Benzoylperoxyd aus. Im Gegensatz zu den rein thermischen Versuchen trat hier mit gut meßbarer Geschwindigkeit Polymerisation ein. In Tabelle I geben wir zwei Versuche wieder.

Tabelle I  
Polymerisation des Vinylchlorids bei Benzoylperoxydanregung

Polymerisationstemperatur °C	Polymerisationsdauer Stunden	Konzentration des Peroxyds Mole/Mol Vinylchlorid	Polymerisationsumsatz %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ des Polymerisats in Tetrahydrofuran
20	47	$2,4 \cdot 10^{-3}$	10	0,18
50	4	$1,8 \cdot 10^{-3}$	14	0,10

Die Polymerisate sind weiß und im Monomeren praktisch unlöslich. Da in den Gefäßen nach der Polymerisation kein Chlorwasserstoff nachweisbar war, ist bewiesen, daß unter den vorliegenden Bedingungen kein Chlorwasserstoff aus den Polymeren abgespalten wird. Wir bemerken ausdrücklich, daß der Gegensatz: keine Polymerisation bei thermischer Anregung, Bildung hochmolekularer Polymerisate<sup>1</sup> durch Peroxydanregung, auch an völlig gleichartig gereinigtem und

treter einer vierten Gruppe, bei der mit thermischer Anregung keine Polymerisation, mit Peroxydanregung aber niedrigmolekulare Polymerisate erhalten werden, scheinen schon beschrieben zu sein. Auf diese Punkte soll aber erst später an Hand eines reicheren eigenen Versuchsmaterials näher eingegangen werden.

J. W. BREITENBACH und W. THURY

I. chemisches Laboratorium der Universität Wien, den 17. Mai 1947.

Summary

Pure liquid vinyl chloride cannot be made to polymerize through heating it up to 110°. In the presence of benzoylperoxide on the contrary polymeres with large molecules are formed by rapid reactions already at low temperatures (20°–50°). In this respect vinyl chloride distinguishes itself from the aromatically substituted ethylenes, which polymerize not only in the presence of peroxide but also in consequence of a purely thermal stimulus.

Über die Adsorptionskraft der Pektine in organischen Lösungsmitteln

Bei der Erklärung der beachtlichen Wirksamkeit der Pektinpräparate in der Medizin, besonders bei Magen- und Darmerkrankungen, wird in der Literatur immer wieder auf die angeblich sehr starke Adsorptionskraft des Pektins verwiesen. Hierbei berufen sich viele Autoren auf die Reagenzglasversuche ZIEGELMAYERS<sup>1</sup>, nach denen Pektinen eine der Tierkohle beinahe ebenbürtige Oberflächenaktivität zukommen soll.

Als Adsorption bezeichnet man nach WO. OSTWALD Konzentrationsänderungen disperser Phasen in Grenzflächen. Die zur Untersuchung notwendige Phasentrennung (fest–flüssig) kann jedoch bei der von ZIEGELMAYER angegebenen Technik, die in einfachen Filtrationen bestand, überhaupt nicht stattgefunden haben, benutzte er doch als flüssige Phase Wasser, in dem sich Pektin als hydrophiles Fadenkolloid löst.

Will man, was der Autor beabsichtigt, mittels einfacher Filtrationen Pektin von der flüssigen Phase trennen – andere Verfahren der Abscheidung unter Verwendung chemischer oder physikalischer Methoden werden von ZIEGELMAYER nicht in Betracht gezogen – so kommt hierfür in erster Linie die Benützung organischer Solventien in Frage, in denen Pektin unlöslich ist.

Wir haben daher Untersuchungen in organischen Lösungsmitteln ausgeführt, wobei als «Adsorbentien» 12 Pektinpräparate verschiedenster Herkunft verwendet wurden, welche wir mit Tierkohle und Bolus alba sterilisata verglichen.

Die Pektinpräparate wurden nach EICHENBERGER<sup>2</sup> mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure behandelt und mit Alkohol gewaschen. Das Äquivalentgewicht (gleich Pektinmenge in Gramm, welche einem Äquivalent freier Carboxylgruppen entspricht), wurde nach DEUEL<sup>3</sup> ermittelt und die relative Viskosität  $\eta_r$  in 0,5%iger wäßriger Lösung bestimmt (vgl. auch Tabelle II).

Als Adsorbenda verwendeten wir eine Reihe von organischen Farbstoffen, Säuren und Basen in verschiedenen Verdünnungen und Lösungsmitteln (s. Tabelle I).

Tabelle II  
Polymerisationstypen

Monomere Substanzen	Thermische Anregung	Peroxydanregung
Styrol; o-Chlorstyrol; p-Chlorstyrol	hochmolekulare Polymerisate	hochmolekulare Polymerisate
Inden; α-Methylstyrol	niedrigmolekulare Polymerisate	niedrigmolekulare Polymerisate
Vinylchlorid	keine Polymerisation zwischen 20 und 110°	hochmolekulare Polymerisate

unter gleichen Bedingungen – nur das eine Mal ohne Peroxyd, das andere Mal mit Peroxydzusatz – eingeschmolzenem Vinylchlorid auftrat. Nach allem was wir als bisher über Inhibitorwirkung wissen, erscheint es ausgeschlossen, daß es sich beim Ausbleiben der thermischen Polymerisation um einen Inhibitoreffekt handelt. Die Polymerisation des Vinylchlorids bildet damit neben der Polymerisation der bisher von uns untersuchten, aromatisch substituierten Äthylene einen neuartigen Typus. Wir stellen die verschiedenen Polymerisationstypen in Tabelle II übersichtlich zusammen.

In dieses Schema lassen sich verschiedene in der Literatur beschriebene Substanzen mit mehr oder weniger großer Wahrscheinlichkeit einordnen; auch Ver-

<sup>1</sup> Nach den Angaben von STAUDINGER und SCHNEIDERS, Liebigs Ann. Chemie 541, 151 (1939), entspricht dem  $\eta_{sp}/c$ -Wert 0,10 ein mittlerer Polymerisationsgrad von etwa 1400, dem  $\eta_{sp}/c$ -Wert 0,18 etwa 4000.

<sup>1</sup> ZIEGELMAYER, Klin. Wschr. 15, 19 (1936).  
<sup>2</sup> EICHENBERGER, Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 34, 33 (1943).  
<sup>3</sup> DEUEL, Ber. Schweiz. bot. Ges. 53, 225 (1943).