

Der beobachtete spektrale Effekt soll vorläufig dahingehend gedeutet werden, daß bei der Hitzeschrumpfung des Sehnenkollagens zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken zwischen C=O- bzw. N—H-Gruppen der Peptidbindungen unter gleichzeitiger Faltung der Ketten gelöst werden. Bei vorsichtigem Dehnen in der Kälte ist es aber möglich, die wiedergestreckten Ketten in eine solche Lage zu bringen, daß die erwähnten Wasserstoffbrücken einschnappen können, wodurch das ursprüngliche Kettengerüst wieder hergestellt wird.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und an anderer Stelle ausführlich publiziert werden.

Wir danken Herrn Doz. Dr. *Ratzenhofer* (Pathol. Inst. der Universität Graz) für die liebenswürdige Beistellung der Präparate.

## Über die Viskosität als Kriterium für ideale und beschränkt-ideale Mischungen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

L. Ebert und H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Nov. 1949.)

Die dynamische Viskosität *keines einzigen* zu den beiden Systemklassen gehörigen Systems erfüllt bei einer *bestimmten* Temperatur die einfache Mischungsregel ( $x = \text{Molenbruch}$ ):

$$\eta_M = x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2. \quad (1)$$

Die meist unteradditiven Abweichungen sind in beiden Systemklassen von etwa gleicher Größe<sup>1</sup>, so daß isotherme Werte von  $\eta_M$  hiernach kein Kriterium für ideales bzw. nichtideales Verhalten abgeben.

Nach *A. H. Nissan* und Mitarbeitern<sup>2</sup> hat sich für Überlegungen über den Zusammenhang der Viskosität von flüssigen Reinstoffen mit ihrer Konstitution die Verwendung der *reduzierten* Temperatur  $T/T_s$  ( $T = \text{Versuchstemp.}$ ,  $T_s = \text{Siedetemp. in } ^\circ\text{K}$ ) bewährt. Wir haben die Mischungsregel (1) auf Vertreter beider Systemklassen *bei gleichen reduzierten Temperaturen* der einzelnen Mischungen, deren  $T_s$  bekannt sind, angewandt. In den Tabellen ist die Temperatur in  $^\circ\text{C}$ , die Viskosität in  $cP$  angegeben.

<sup>1</sup> *L. Ebert* und *H. Tschamler*, Mh. Chem. **80**, 475 (1949); Tabellen 1 und 2, letzte Spalte.

<sup>2</sup> *A. H. Nissan*, *L. V. W. Clark* und *A. W. Nash*, J. Inst. Petrol. **26**, 155 (1940).

A. Ideale Systeme<sup>3</sup>.

 Tabelle 1. Brombenzol(1)—Chlorbenzol  
 $T/T_s = 0,71$ .

$x_1$	$t$	$\eta_{\text{exp}}$	$\eta_{\text{add}}$
0,000	14,5	0,850	0,850
0,100	16,2	0,865	0,863
0,500	23,1	0,910	0,910
0,900	29,7	0,955	0,957
1,000	31,2	0,969	0,969

 Tabelle 2. 1,2-Dichloräthan(1)—1,2-Dibromäthan  
 $T/T_s = 0,80$ .

$x_1$	$t$	$\eta_{\text{exp}}$	$\eta_{\text{add}}$
0,000	50,7	1,126	1,126
0,177	43,8	1,090	1,088
0,522	30,6	1,020	1,019
0,686	24,4	0,977	0,977
0,925	15,2	0,938	0,936
1,000	12,4	0,919	0,919

 Tabelle 3. Toluol(1)—Chlorbenzol  
 $T/T_s = 0,75$ .

$x_1$	$t$	$\eta_{\text{exp}}$	$\eta_{\text{add}}$
0,000	30,6	0,705	0,705
0,100	29,1	0,697	0,697
0,500	22,8	0,666	0,665
0,900	16,5	0,635	0,634
1,000	14,8	0,626	0,626

Wie Tabellen 1 bis 3 zeigen, ist unter Verwendung der reduzierten Temperatur  $T/T_s$  Gl. (1) sehr befriedigend erfüllt, mit einer maximalen Abweichung von nur 0,2%.

Ältere Viskositätsdaten für Brombenzol—Chlorbenzol<sup>4</sup> bzw. Toluol—Chlorbenzol<sup>5</sup> führen für einen bestimmten  $T/T_s$ -Wert ebenfalls zu  $\eta_{M \text{ exp}} = \eta_{\text{add}}$ .

Gegen den hier nötigen Vergleich von Viskositäten verschieden konzentrierter Mischungen bei verschiedener Temperatur besteht insofern kein Bedenken, als auch alle thermodynamischen Kriterien *idealen* Verhaltens *unabhängig von der Temperatur* sind. —

## B. Beschränkt-ideale Systeme.

 Tabelle 4. Methanol(1)—Äthanol<sup>6</sup>  
 $T/T_s = 0,875$ .

$x_1$	$t$	$\eta_{\text{exp}}$	$\eta_{\text{add}}$
0,000	34,7	0,950	0,950
0,337	31,2	0,794	0,805
0,598	28,1	0,701	0,713
0,783	25,9	0,636	0,647
1,000	22,7	0,569	0,569

 Tabelle 5. Benzol(1)—Diäthyläther<sup>7</sup>  
 $T/T_s = 0,90$ .

$x_1$	$t$	$\eta_{\text{exp}}$	$\eta_{\text{add}}$
0,000	4,0	0,282	0,282
0,340	12,1	0,343	0,347
0,543	19,2	0,379	0,385
0,791	30,0	0,430	0,432
1,000	44,7	0,472	0,472

 Tabelle 6. Benzol(1)—1,2-Dichloräthan<sup>3</sup>  
 $T/T_s = 0,85$ .

$x_1$	$t$	$\eta_{\text{exp}}$	$\eta_{\text{add}}$
0,000	30,1	0,710	0,710
0,112	29,6	0,665	0,695
0,337	29,0	0,610	0,664
0,648	28,5	0,565	0,623
0,909	27,5	0,560	0,588
1,000	27,3	0,577	0,577

<sup>3</sup>  $\eta$  nach Messungen unseres Laboratoriums;  $T_s$  nach besten Werten der Literatur.

<sup>4</sup> R. Kremann, F. Gugl und R. Meingast, Mh. Chem. **35**, 1365 (1914).

<sup>5</sup> N. A. Yajnik, M. D. Bhalla, R. C. Talwar und M. A. Sooli, Z. physik. Chem. **118**, 305 (1925).

<sup>6</sup> E. C. Bingham, G. F. White, A. Thomas und J. L. Chadwell, Z. physik. Chem. **83**, 652 (1913).

<sup>7</sup> E. C. Bingham und D. F. Brown, Int. Crit. Tabl. **V**, 41 (1929).

Bei dieser Systemklasse (Tabellen 4 bis 6) ergibt die Reduktion auf gleiche  $T/T_s$ -Werte *keine lineare* Konzentrationsfunktion für  $\eta_M$ . —

Hiernach ermöglicht also das Viskositätsverhalten von Mischungen eine relativ scharfe und einfache Trennung der Systemklassen „ideal“ und „beschränkt-ideal“ im ganzen Bereich zwischen den Erstarrungs- und Siedetemperaturen. Sie steht in voller Übereinstimmung mit unserer früher<sup>1</sup> durchgeführten Unterscheidung auf Grund der Zustandsdiagramme, die aber oft nicht leicht und überdies nur für das Temperaturgebiet der Erstarrungskurven durchzuführen ist. Gegenüber der Prüfung des *Raoult'schen* Gesetzes — welche nicht einmal die beiden Systemklassen unterscheiden kann — ist sie ein erheblich schärferes und experimentell bequemeres Kriterium auf ideales Verhalten.

Über die Anwendung der reduzierten Temperatur  $T/T_s$  auf die Viskosität *nichtidealer* Mischungen werden wir demnächst berichten.

## Synthese von Visnagin.

(Kurze Mitteilung.)

Von

W. Gruber und K. Horváth.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 26. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Dez. 1949.)

Neben dem als Hauptprodukt in den Samen von Ammi visnaga vorkommenden Khellin wurde vor einigen Jahren ein weiteres Furochromon isoliert, das den Namen Visnagin erhielt. Seine Konstitution haben *E. Späth* und *W. Gruber*<sup>1</sup> im Sinne von Formel I geklärt.

Während die Bedeutung von Khellin als Spasmolyticum schon lange bekannt ist, haben *Anrep* und Mitarbeiter<sup>2</sup> in neuester Zeit feststellen können, daß die vasodilatorische Wirkung von Visnagin der des Khellins gleichkommt. Schon allein im Hinblick auf diese Tatsache schien eine Synthese von Bedeutung. Vor einiger Zeit wurde gezeigt<sup>3, 4</sup>, daß sich eine Partialsynthese aus dem Alkalispaltprodukt, dem Visnaginon XII, durchführen läßt, wodurch die Visnaginsynthese auf die des Visnaginons reduziert wird. Wir versuchten schon damals, Visnaginon zu synthetisieren und hielten eines der zwei Cumaranone, die aus Phloracetophenon nach *Hösch* entstehen, als dafür geeignet. Wie sich aber zeigte, hatte

<sup>1</sup> *E. Späth* und *W. Gruber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1492 (1941).

<sup>2</sup> *G. V. Anrep*, *M. R. Kenawy*, *G. S. Barsum* und *A. R. Fahmy*, Gaz. Fac. Med. Cairo **14**, 2 (1947).

<sup>3</sup> *W. Gruber* und *F. E. Hoyos*, Mh. Chem. **78**, 417 (1948).

<sup>4</sup> *J. R. Clarke*, *G. Glaser* und *A. Robertson*, J. chem. Soc. London **1948**, 2260.