

die Leistungsfähigkeit einer Nachweisreaktion durch die Grenzkonzentration der Testlösung durchzuführen. Ferner sei bemerkt, daß es allein schon deswegen nicht zweckmäßig war, Absolutmengen anzugeben, weil mit einem Tropfen von 0,01 ccm fünf und mehr Blenden belegt werden können. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Sublimation der Haare, wo doch nur ein Teil des Sublimats über die zentrale Bohrung der Blende zu liegen kommt und damit der Abbildung zugänglich wird.

Zur Verteilung der arsenigen Säure im Körper der Maus sei noch folgendes bemerkt: *H. Jansch* und *F. X. Mayer* behaupten, daß zum Eindringen der arsenigen Säure in die Haare der Maus mehrere Tage verstreichen müssen. Dem halten wir entgegen, daß der Zeitpunkt dieser Feststellung vor allem eine Frage der Methodik ist und übrigens in jüngster Zeit an Hand von Versuchen mit radioaktivem Arsen und Phosphor festgestellt wurde, daß nach Verabreichung eines solchen bereits in kurzer Zeit das Arsen, bzw. der Phosphor in sämtlichen Körperteilen nachweisbar war (*G. Hevesy*, *Radioactive Indicators*, New York-London, 1948, S. 111 und 129).

Chinonhemmung des Benzoylperoxydzerfalls in Lösung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und **E. Kindl**.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 30. Sept. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Der Mechanismus des Zerfalls von Benzoylperoxyd in Lösung als Radikalkettenreaktion ist besonders durch die Untersuchungen von *Nozaki* und *Bartlett*^{1, 2} und *Barnett* und *Vaughan*³ sichergestellt.

Die kinetische Analyse des Vorganges zeigt, daß die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Peroxydkonzentration von sehr verschiedener Form sein kann, je nach dem Ausmaß der Reaktion der primär gebildeten Peroxydradikale mit dem Lösungsmittel und je nach der Reaktionsfähigkeit der dabei entstehenden Lösungsmittelradikale. Bei dieser Lage der Dinge scheint es uns besonders wertvoll, eine Möglichkeit zu besitzen, die Geschwindigkeit der Primärreaktion und damit die kinetische Kettenlänge unabhängig von speziellen An-

¹ *K. Nozaki* und *P. D. Bartlett*, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 1686 (1946).

² *P. D. Bartlett* und *K. Nozaki*, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2299 (1947).

³ *B. Barnett* und *W. E. Vaughan*, *J. Phys. Coll. Chem.* **51**, 926, 942 (1947).

nahmen über den Reaktionsmechanismus zu bestimmen. Eine solche Möglichkeit besteht in der Messung der maximalen Herabsetzung der Zersetzungsgeschwindigkeit durch Reaktionsverzögerer. Unsere umfangreichen Versuche auf dem Gebiete der Polymerisationsverzögerung ließen uns die Chinone auch für diese Reaktion als geeignete Verzögerer erscheinen. Wir haben einige orientierende Versuche mit Benzochinon durchgeführt. Zunächst wurde festgestellt, daß bei einer Peroxydkonzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ Molen pro Mol Lösungsmittel schon mit $1 \cdot 10^{-4}$ Molen Chinon pro Mol Lösungsmittel maximale Hemmung erreicht ist. Zu diesen Versuchen wurde Äthylacetat als Lösungsmittel verwendet. Hier ist nämlich die Zersetzungsgeschwindigkeit des Peroxyds verhältnismäßig groß und eine Hemmung daher leicht quantitativ meßbar.

Wir haben in einer Reihe von Lösungsmitteln Zersetzungsversuche mit $2 \cdot 10^{-3}$ Mol Benzoylperoxyd und $4,6 \cdot 10^{-4}$ Mol Benzochinon pro Mol Lösungsmittel ausgeführt.

Tabelle 1.

Lösungsmittel	Temperatur in °C	Zeit in h	PO-Umsatz in %		Kinetische Kettenlänge	
			ohne Ch.	mit Ch.	aus der Hemmung	nach N. und B.
Toluol.....	80	1,0	11,5	16,5	1	1,2
Styrol.....	80	0,50	8,1	6,9	1,2	—
Äthanol.....	60	1,0	87,3	—	40	—
	80	0,167	—	13,1	—	—
Cyclohexan....	80	0,50	93,1	4,1	23	—
Cyclohexen....	80	1,0	18,5	6,7	2,8	1,7
Hydrinden....	80	1,0	6,5	15,7	1	1,3
Inden.....	80	1,0	16,8	15,7	1	—
n-Octan.....	80	1,0	26,9	30,3	1	—
Octylen.....	80	1,0	30,2	13,8	2,2	—
Octylen.....	80	1,0	11,3	12,7	1	—
Äthylacetat....	80	0,25	11,5	3,7	3,1	1,6
	60	0,25	2,05	—	12	—
Vinylacetat....	60	5,67	—	3,83	—	—
	80	0,25	— ⁴	2,72	—	—
Propionitril....	80	1,0	15,4	14,9	1	—

Man sieht, daß in vielen Fällen eine merkliche Hemmung auftritt. In einigen Lösungsmitteln (Cyclohexan, Inden, Toluol) wird allerdings durch das Chinon die Zersetzungsgeschwindigkeit des Peroxyds erhöht.

⁴ In diesem Falle trat durch die angeregte Polymerisation im Reaktionsgefäß schon im Laufe weniger Minuten eine Temperatursteigerung um 40° C ein. Noch heftiger erfolgte die ungehemmte Polymerisation beim Acrylnitril, wo nach kurzer Zeit der Gefäßinhalt festgeworden war.

Das spricht dafür, daß hier in merklichem Ausmaße neben dem Radikalzerfall des Peroxyds auch eine direkte bimolekulare Reaktion zwischen Peroxyd und Chinon stattfindet. Grundsätzlich ist daher auch zwischen Peroxyd und Lösungsmittel eine solche zusätzliche, radikalfreie Reaktion möglich. Beide Umstände bewirken, daß die Geschwindigkeit der Primärreaktion in solchen Fällen noch etwas tiefer liegen wird, als den Hemmungswerten entspricht. Die kinetischen Kettenlängen sind dann entsprechend höher als die berechneten. Das gilt besonders für alle mit 1 angegebenen Werte, wie auch der Vergleich mit den Zahlen der letzten Spalte beweist. Diese sind aus den Angaben von *Nozaki* und *Bartlett*¹ berechnet, die die Geschwindigkeit des Primärzerfalls aus der Konzentrationsabhängigkeit des Peroxydzerfalls ermitteln. Während hier also unsere Ergebnisse mit denen von *Nozaki* und *Bartlett* übereinstimmen, liegt die Sache anders in Cyclohexan und Äthylacetat. Unsere Kettenlängen sind hier größer und sind daher mit denen von *Nozaki* und *Bartlett* nicht vereinbar. Um die Ursache dieses Widerspruches zu finden, haben wir in Äthylacetat die Konzentrationsabhängigkeit der Peroxydzersetzung gemessen. Es ergab sich, daß keine lineare Abhängigkeit des Peroxydumsatzes von der Wurzel aus der Peroxydkonzentration, wie sie den Berechnungen von *Nozaki* und *Bartlett* zugrunde liegt, vorhanden ist.

Besondere Bedeutung hat die Chinonhemmung in Lösungsmitteln, wie Äthylalkohol, wo nach den Messungen von *Bartlett* und *Nozaki*² aus der Konzentrationsabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit überhaupt kein Schluß auf das Ausmaß der Primärreaktion möglich ist.

Beitrag zur Berechnung der Molpolarisation V.¹

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Koren und E. Treiber.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 5. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

In der vorausgegangenen III. Mittlg.² wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Bestimmung von Dipolmomenten aus der Molpolarisation P_s nach der DCM-Beziehung durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung abgeleitet (unpolares Lösungsmittel vorausgesetzt), nicht

¹ I. Mittlg., *E. Treiber* und *G. Porod*, Mh. Chem. **80**, 481 (1949). — II. Mittlg., *E. Treiber* und *H. Koren*, *ibid.* **81**, 627 (1950). — III. Mittlg., *E. Treiber*, *H. Koren* und *J. Schurz*, Z. Naturforsch. **5 a**, 208 (1950). — IV. Mittlg., *E. Treiber*, *J. Schurz* und *H. Koren*, Mh. Chem. (1951; im Dr. ck).

² *E. Treiber*, *H. Koren* und *J. Schurz*, Z. Naturforsch. **5 a**, 208 (1950).