

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*<sup>1</sup> 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*<sup>2</sup> aus der Konzentrationsabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit überhaupt kein Schluß auf das Ausmaß der Primärreaktion möglich ist.

## Beitrag zur Berechnung der Molpolarisation V.<sup>1</sup>

(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.<sup>2</sup> 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

<sup>1</sup> 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).

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

nur relativ einfach ist, sondern auch den Gegebenheiten in vielen Fällen hinreichend gerecht wird.

In neuerer Zeit beginnt man mehr und mehr der Auswertung nach *Onsager*<sup>3</sup> und *Kirkwood*<sup>4</sup> den Vorzug zu geben<sup>5</sup>, was zweifelsohne für Untersuchungen von stark assoziierenden Stoffen, speziell bei höheren Konzentrationen, berechtigt ist. Im Falle der unendlich verdünnten Lösung jedoch — vernachlässigbare Assoziation bei kleinen Konzentrationen vorausgesetzt — weichen die Werte nach DCM kaum von den Werten nach *Onsager* ab, während die *Kirkwoodsche* Formel gemäß den Untersuchungen von *E. Fischer*<sup>6</sup> bei starker Verdünnung überhaupt versagt. Und daß in keinem Falle letzten Endes der Gaswert von  $\mu$  unmittelbar aus der Berechnung hervorgeht, muß bei beiden Methoden als unbefriedigend bezeichnet werden. Somit erscheint es berechtigt, Wege aufzusuchen, die eine möglichst exakte Extrapolation von  $P_{\text{DCM}}$  erlauben, da hierin — von den an und für sich großen Schwierigkeiten präziser DK-Messungen an hochverdünnten Lösungen abgesehen — eine wesentliche Fehlerquelle in der Auswertung nach DCM erblickt werden muß.

In der I. Mittlg. wurde eine Extrapolationsformel angegeben, die hinsichtlich der bisher verwendeten Methoden gewisse Vorteile bringt. Bei der Entwicklung dieser Formel wird allerdings strenge Gültigkeit der Mischungsregel für die Molvolumina der Komponenten der Lösung vorausgesetzt. Da diese Bedingung aber in vielen Fällen auch bei sehr kleinen Konzentrationen nicht erfüllt ist, werden in Anlehnung an diese Arbeit zwei weitere Ansätze zur Bestimmung der Molpolarisation bei unendlicher Verdünnung angegeben<sup>7</sup>, die diese einschränkende Bedingung nicht enthalten.

(Es wurde die in der III. Mittlg. festgelegte Bezeichnungsweise verwendet. Den Indizes kommen zunächst folgende Bedeutungen zu:  $S$  bzw.  $\Sigma$  bezeichnet die Substanz,  $L$  bzw.  $A$  das unpolare Lösungsmittel; Größen, die aus Mischungen abgeleitet werden, sind überstrichen ( $\bar{\epsilon}$ ,  $\bar{n}$  usw.),  $P_S$  bzw.  $P_L$  ist dann die Polarisation der Komponenten beim Molenbruch  $x_S$  bzw.  $x_L = 0$ , also bei unendlicher Verdünnung,  $P_S^*$  bzw.  $P_L^*$  ist die Polarisation beim Molenbruch 1 und  $\bar{P}$  die Mischpolarisation bei einem beliebigen Molenbruch. Für  $\bar{P}$  gilt stets die allgemeine Beziehung  $\bar{P} = x_L P_A + x_S P_S$ , wobei  $P_A$  und  $P_S$  die partiellen Molpolarisationen der beiden Komponenten darstellen. Die

<sup>3</sup> *L. Onsager*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 (1936).

<sup>4</sup> *J. G. Kirkwood*, J. chem. Physics **7**, 911 (1939).

<sup>5</sup> Vgl. z. B. *R. Mecke* und *A. Reuter*, Naturwiss. **36**, 251 (1948). — *R. Mecke*, *A. Reuter* und *R. Schupp*, Z. Naturforsch. **4 a**, 182 (1949). — *R. Mecke* und *A. Reuter*, *ibid.* **4 a**, 368 (1949). — *M. Joerges* und *A. Nikuradse*, *ibid.* **5 a**, 259 (1950).

<sup>6</sup> *E. Fischer*, Ann. Physik (6) **6**, 117 (1949).

<sup>7</sup> *H. Koren*, Dissertation, Universität Graz, 1950.

Orientierungspolarisation der Substanz sei dann  $P_S'$  — zusammengefaßt mit dem Ultrarotglied derselben ( $P''_{UR,S}$ ):  $\mathfrak{P}'_S$  — und die Verschiebungspolarisation  $P''_S$ , die sich bekanntlich aus den Summanden  $P''_{El} = R_\infty$  (Molrefraktion) und  $P''_{UR}$  zusammensetzt. Ferner bedeuten:  $\varepsilon$  = Dielektrizitätskonstante,  $n$  = Brechungsindex,  $V$  = Molvolumen,  $M$  = Molekulargewicht und  $\varrho$  = Dichte.)

Die früher häufig verwendete Formel zur Extrapolation, die man durch Umformung der DCM-Beziehung für die Polarisation eines binären Gemisches erhält,

$$P_S = \frac{\bar{P} - x_L P_A}{x_S}, \quad (1)$$

führt im Falle  $x_S = 0$  (unendliche Verdünnung) zu einer unbestimmten Form  $0/0$ ; die Umformung dieses unbestimmten Ausdruckes ergibt:

$$P_S = \left( \frac{\delta \bar{P}}{\delta x_S} \right)_0 + P_L^*. \quad (2)$$

Bildet man den Ausdruck  $\frac{\delta \bar{P}}{\delta x_S}$  aus der DCM-Beziehung, so erhält man damit einen brauchbaren Ausdruck zur Extrapolation auf unendliche Verdünnung in der Form:

$$P_S = P_L^* \left[ \frac{3}{(\varepsilon_L + 2)(\varepsilon_L - 1)} \left( \frac{d\varepsilon}{dx_S} \right)_0 - \frac{1}{\varrho_L} \left( \frac{d\varrho}{dx_S} \right)_0 + \frac{M_S}{M_L} \right]. \quad (3)$$

Die Bestimmung der Elektronenpolarisation  $P''_{El,S}$ , die ja identisch mit der auf unendlich lange Wellen extrapolierten Molrefraktion  $R_{\infty,S}$  ist, folgt analog dazu:

$$P''_{El,S} = P''_{El,L}^* \left[ \frac{3}{(n_{\infty,L}^2 + 2)(n_{\infty,L}^2 - 1)} \left( \frac{d\bar{n}^2_\infty}{dx_S} \right)_0 - \frac{1}{\varrho_L} \left( \frac{d\varrho}{dx_S} \right)_0 + \frac{M_S}{M_L} \right]. \quad (4)$$

Die unkorrigierte Orientierungspolarisation

$$\mathfrak{P}'_S = P_S - P''_{El,S} \quad (5)$$

ist somit aus den Gl. (3) und (4) berechenbar.

Einen zweiten Ansatz liefert folgende Umformung der DCM-Beziehung:

$$\bar{P} - \bar{P}'' = P'_S x_S. \quad (6)$$

Hierin ist

$$\bar{P}'' = x_L P_A + x_S P''_{El,S} + x_S P''_{UR,S} = \frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} \bar{V}, \quad (7)$$

wobei  $\bar{n}$  den Brechungsindex darstellt, den man unter Berücksichtigung der Ultrarotfrequenzen erhalten würde. Nach Umformung von (6) ist die Orientierungspolarisation der Substanz  $P'_S$  gegeben durch

$$P'_S = \frac{3 \bar{V}}{(\bar{\epsilon} + 2)(\bar{n}^2 + 2)} \frac{(\bar{\epsilon} - \bar{n}^2)}{x_S}. \tag{8}$$

Gl. (8) wird nun für  $x_S = 0$ , da wegen der vereinbarungsgemäß fehlenden Polarität des Lösungsmittels  $\epsilon_L = n_L^2$  ist, wiederum unbestimmt. Durch Differentiation von (8) erhält man die Beziehung:

$$P'_S = \frac{3 P_L^*}{(\epsilon_L + 2)(\epsilon_L - 1)} \left[ \left( \frac{d\bar{\epsilon}}{dx_S} \right)_0 - \left( \frac{d\bar{n}^2}{dx_S} \right)_0 \right]. \tag{9}$$

Da nun  $n$  experimentell kaum zugänglich ist, ersetzen wir den Ausdruck  $\frac{d\bar{n}^2}{dx_S}$  durch  $\frac{d\bar{n}^2_\infty}{dx_S}$ , wobei folgende stets gültige Beziehung benutzt wird:

$$\frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} = \bar{a} \frac{\bar{n}^2_\infty - 1}{\bar{n}^2_\infty + 2}. \tag{10}$$

$\bar{a}$  stellt somit das Verhältnis der gesamten Verschiebungspolarisation zur Elektronenpolarisation dar. Aus Gl. (9) läßt sich unter Benützung von (10) die Gleichung

$$P'_S = 3 P_L^* \left[ \frac{1}{(\epsilon_L + 2)(\epsilon_L - 1)} \left( \frac{d\bar{\epsilon}}{dx_S} \right)_0 - \frac{1}{(n^2_{\infty, L} + 2)(n^2_{\infty, L} - 1)} \left( \frac{d\bar{n}^2_\infty}{dx_S} \right)_0 \right] - (a_S - a_L) R_{\infty, S} \tag{11}$$

entwickeln.

In dieser ist nun aber die Größe  $a_S$  experimentell kaum bestimmbar, da sie ja die Kenntnis des Ultrarotgliedes der polaren Substanz voraussetzt. Setzt man jedoch in (11)  $a_S = 1$ , das ist nach der Definition von  $a$  gleichbedeutend mit  $P''_{UR, S} = 0$ , so erhält man den Wert für die unkorrigierte Orientierungspolarisation  $\mathfrak{P}'_S$ . Gl. (11) ist in diesem Falle vollinhaltlich identisch mit den nach Gl. (5) zusammengefaßten Ausdrücken (3) und (4).

Einen zweiten Näherungswert für die Orientierungspolarisation der Substanz erhält man, wenn man  $a_S = a_L$  setzt. Dies bedeutet, daß gilt

$$\frac{R_{\infty, S}}{P_S''} = \frac{R_{\infty, L}}{P_L''} \quad \text{oder} \quad P''_{UR, S} = (a_L - 1) R_{\infty, S}. \tag{12}$$

Soweit diese Näherung wegen der Gleichsetzung in (12) gilt, besteht der Vorteil, daß die Dichte in (11) nicht aufscheint.

Zur Bestimmung der Orientierungspolarisation nach den Gl. (3), (4) und (11) ist nur die Kenntnis der Steigungen  $\left( \frac{d\bar{\epsilon}}{dx_S} \right)_0$ ,  $\left( \frac{d\bar{n}^2_\infty}{dx_S} \right)_0$ ,  $\left( \frac{d\bar{q}}{dx_S} \right)_0$  notwendig, die mit großer Genauigkeit aus mehreren Meßwerten durch Ausgleichsrechnung bestimmt werden können (siehe z. B.<sup>1)</sup>. Alle

übrigen Größen sind Lösungsmittelkonstanten, können also durch einmalige präzise Messungen an den *vorhandenen* Lösungsmitteln bestimmt werden (vgl. auch<sup>2</sup>).

## Über den Ligningehalt von Hölzern.

(Kurze Mitteilung.)

Von

A. Wacek und D. Schroth.

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie und dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 14. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

Bei Aufstellung einer genauen Methoxybilanz eines Tropenholzes (*Entandrophragma utile*) ergab sich, daß von den in 100 g atro Holz (entharzt) vorhandenen 6,5 g Methoxyl in den aus den verschiedenen Fraktionen gewonnenen Säureligninen nur zirka 5,5 g wiedergefunden wurden, rund 1 g Methoxyl also in den verschiedenen Mutterlaugen in Lösung blieb.

Daß nicht das gesamte Holzmethoxyl im Säurelignin erfaßt wird, ist schon wiederholt und von vielen Autoren bei verschiedenen Hölzern beobachtet worden. Das fehlende Methoxyl wurde bisher ligninfremden Substanzen (Pektin, methoxylierte Kohlehydrate) zugeschrieben.

Ein Methoxylanteil, der ebenfalls nicht im Säurelignin fällbar ist und der Größe nach dem obenerwähnten Fehlbetrag entspricht, verbleibt nun auch in der mittels der Natriumchloritmethode gewonnenen Holocellulose, bei der das Lignin quantitativ oder nahezu quantitativ entfernt sein soll. Es gelang uns, diesen Anteil zu isolieren<sup>1</sup>. Er ist eine Säure, eine allem Anschein nach einheitliche Substanz von offenbar verhältnismäßig niedrigem Molekulargewicht und ist nach den Ergebnissen der Oxydation (Guajacyl- bzw. Syringylderivate) und nach dem Ultraviolettabsorptionsspektrum zweifellos den Ligninkörpern zuzurechnen. Er ähnelt in seinen Eigenschaften sehr dem von *E. Beckmann*, *O. Liesche* und *F. Lehmann*<sup>2</sup> aus Winterroggenstroh gewonnenen Alkalilignin, das auch von *R. O. Herzog* und *A. Hillmer*<sup>3</sup> beschrieben und untersucht wurde. Ein analoger Körper konnte auch aus Fichtenholz isoliert werden. Auch in den Hydrolysaten der Säureligninbestimmungen konnte seine Anwesenheit teils durch das Ultraviolettabsorptionsspektrum festgestellt werden, teils konnte er daraus, allerdings noch nicht rein, isoliert werden.

<sup>1</sup> A. Wacek und D. Schroth, „Das Papier“, 1950 (im Druck).

<sup>2</sup> Biochem. Z. **139**, 491 (1923).

<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1602 (1929); **64**, 1288 (1931).