

bei dem osmotischen Effekt um wirkliche Gleichgewichtswerte handelt. Es wären höchstens ganz kleine Fehler durch geringe permeationsfähige Anteile möglich, aber auch solche sind nach dem Verlauf der Messungen unwahrscheinlich.

Wir haben die bei der Gefrierpunktmessung ausgeschiedene feste Phase auf ihre Zusammensetzung untersucht. Diese feste Phase war niemals reines Benzol, sondern hatte in allen Fällen einen fast ebenso großen Prozentgehalt an Polystyrol wie die flüssige Phase². Die Beweglichkeit der Polystyrolfadenmolekel als Ganzes ist offenbar zu gering, um bei der während der kryoskopischen Messung vorhandenen Kristallisationsgeschwindigkeit des Benzols von den Stellen, an denen sich festes Benzol bildet, wegdiffundieren zu können.

Die gemessenen Temperaturen sind also keine Gleichgewichtstemperaturen. Auch Messungen in anderen Lösungsmitteln (Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff) lieferten analoge Ergebnisse.

Den zu großen kryoskopischen Effekten entsprechend, sind die daraus berechneten Molgewichte zu klein. Das trifft auch für die von *Breitenbach* und *Schneider*³ angegebenen Werte zu. Die richtigen Molgewichte dieser Polymerisate können aus den dort mitgeteilten $[\eta]$ -Werten mit der in der folgenden Mitteilung angegebenen, für unfraktionierte Polystyrole gültigen Grundviskositäts-Molgewichtsbeziehung erhalten werden.

Die Beziehung zwischen Grundviskosität und Molekulargewicht für unfraktionierte Polystyrole.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach, A. J. Renner, H. P. Frank und E. Kindl.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 31. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)

Wir haben an zwölf Polystyrolen, die unter kinetisch definierten Bedingungen gewonnen worden waren, osmotische und Viskositätsmessungen ausgeführt. In der Tabelle 1 sind die Entstehungsbedingungen der Polymerisate, in Tabelle 2 die ermittelten osmotischen und Viskositätswerte zusammengestellt.

² Ganz analoge Ergebnisse wurden schon von *R. Pummerer*, *A. Andriessen* und *W. Gündel*, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2628 (1929) bei der Kryoskopie von Kautschuk-Benzol-Lösungen erhalten.

³ *J. W. Breitenbach* und *H. Schneider*, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 1088 (1943).

Tabelle 1. Polymerisationsbedingungen.

Nr.	Anregung	Mole Peroxyd pro Mol Styrol	Polymeri- sations- temperatur (° C)	Polymeri- sationsdauer (Stunden)	Polymeri- sationsumsatz (%)
1	o-Chlorbenzoylperoxyd .	0,01	70	4,25	36
2	o-Brombenzoylperoxyd .	0,004	50	1,5	6,9
3	„	0,002	50	2	7,11
4	„	0,002	40	6	7,05
5	o-Toluyloxyd	0,002	80	0,25	7,53
6	Cinnamoyloxyd	0,002	40	16	6,74
7	o-Toluyloxyd	0,002	60	2	10,0
8	„	0,002	40	9	6,26
9	thermisch		140	0,5	19,0
10	„		100	7	17,5
11	„		60	158	14,6
12	„		20	1460	3,25

Tabelle 2. Osmotische und Viskositätsmessungen.

Nr.	Konzentration des Polymeren (g/l)	Reduzierter osmotischer Druck (π/c) · 10 ²¹ · Atm./g	$\lim_{c \rightarrow 0} \pi/c$	\bar{M}	Grundviskosität (in Toluol) (l/g)
1	2,70	1,97			
	5,04	1,97			
	11,04	2,05	1,95	12300	0,0121
2	0,977	1,575			
	4,29	1,63	1,57	15300	0,0145
3	1,94	1,12			
	4,04	1,14	1,11	21700	0,0202
4	2,06	1,03			
	3,31	1,03			
5	6,56	1,06	1,02	23500	0,0222
	1,53	0,794			
	2,26	0,81			
6	6,15	0,88	0,79	30400	0,025
	1,48	0,66			
	5,41	0,73	0,66	36400	0,0315
7	2,41	0,494			
	4,39	0,512			
	9,35	0,587	0,475	50600	0,0443
8	3,06	0,254			
	4,79	0,268			
	8,68	0,332	0,240	100000	0,0616
9	7,80	0,189			
	10,94	0,200			
	14,70	0,212	0,1605	146000	0,091
10	8,80	0,128			
	12,19	0,143			
	18,28	0,162	0,099	240000	0,147

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	Konzentration des Polymeren (g/l)	Reduzierter osmotischer Druck (π/c). $10^3 \cdot 1. \text{Atm.}./\text{g}$	$\lim_{c \rightarrow 0} \pi/c$	\bar{M}	Grundviskosität (in Toluol) (l/g)
11	12,20	0,0711	0,029	649 000	0,319
	15,62	0,0856			
	19,40	0,0950			
12	11,90	0,0478	0,0215	1 120 000	0,651
	14,48	0,0590			
	18,88	0,0722			

Die osmotischen Messungen an den Polystyrolen 1 bis 8 wurden in Benzollösung ausgeführt, die Extrapolation der π/c -Werte erfolgte graphisch¹. Die Polystyrole 9 bis 12 wurden in Methyläthylketon gemessen, die Extrapolation erfolgte in der von *Frank* und *Breitenbach* angegebenen Weise².

Die Abhängigkeit des \bar{M} von $[\eta]$ läßt sich im doppelt logarithmischen Netz befriedigend (mit Ausnahme des Polystyrols 12, dessen osmotischer Druck allerdings *sehr* klein ist) durch eine Gerade darstellen. Man erhält

$$\log \bar{M} = 6,46 + 1,247 \log [\eta], \text{ oder:}$$

$$\bar{M} = 2,88 \cdot 10^6 \cdot [\eta]^{1,247}$$

(Grundviskosität $[\eta]$ in Toluollösung gemessen).

Diese Beziehung ist für isotherm, bei nicht zu großen Polymerisationsumsätzen gebildete Polystyrole mit $[\eta]$ -Werten zwischen 0,012 und 0,32 (Molgewichte zwischen 12000 und 650000) anwendbar. Ihre Gültigkeit erstreckt sich aber wahrscheinlich über einen größeren Bereich. Versuche darüber sind im Gange.

Oxydation von dreiwertigem Arsen durch „aktiviertes Wasser“.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Broda und H. Müller.

Aus dem II. Physikalischen Institut und dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 24. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1950.)

Durch *Szilard-Chalmers*-Effekt¹ an As^{V} entsteht As^{III} in unwägbarer Menge². Das heißt bei Bestrahlung einer (neutralen, 0,15 molaren)

¹ A. J. Renner, Dissertation, Wien 1950.

² H. P. Frank und J. W. Breitenbach, Mh. Chem., im Druck.

¹ Siehe E. Broda, Österr. Chemiker-Ztg. **51**, 32 (1950).

² W. F. Libby, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1930 (1940).