

fernung des Vinylchlorids in den Reaktionsröhren ein chloroformähnlicher Geruch zu bemerken war, der vielleicht von spurenweise gebildetem Dimeren herührte. 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 Polymerisate¹ 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 polymerized 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 ZIEGELMAYERS¹, 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 EICHENBERGER² mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure behandelt und mit Alkohol gewaschen. Das Äquivalentgewicht (gleich Pektinmenge in Gramm, welche einem Äquivalent freier Carboxylgruppen entspricht), wurde nach DEUEL³ ermittelt und die relative Viskosität η_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-

¹ Nach den Angaben von STAUDINGER und SCHNEIDERS, Liebig's Ann. Chemie 541, 151 (1939), entspricht dem η_{sp}/c -Wert 0,10 ein mittlerer Polymerisationsgrad von etwa 1400, dem η_{sp}/c -Wert 0,18 etwa 4000.

¹ ZIEGELMAYER, Klin. Wschr. 15, 19 (1936).

² EICHENBERGER, Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 34, 33 (1943).

³ DEUEL, Ber. Schweiz. bot. Ges. 53, 225 (1943).

Tabelle I

Adsorbend		Lösungsmittel	% adsorbiert durch			geprüfte Pektine (vgl. Tabelle II)
Substanz	Verdünnung		Tierkohle	Bolus	Pektine	
Anilin	10 ⁻³	Äthanol	29	1,5	0,7-1,5	7, 9, 12
Anilin	10 ⁻³	Benzol	40	6	1,4-4,1	1-12
Auramin	10 ⁻⁵	Äthanol	100	22	0	1-12
Benzoessäure	10 ⁻³	Äthanol	17	0	0	7, 9
Benzoessäure	10 ⁻³	Benzol	64	16	0	7, 9
Chinalizarin	10 ⁻⁵	Essigester	100	58	0	7, 9
Eosin	10 ⁻⁵	Eisessig	100	0	0	7, 9
Fettrot	10 ⁻⁵	Acetessigester	100	3	0	7, 9
Fettrot	10 ⁻⁵	Aceton	100	0	0	7, 9
Fettrot	10 ⁻⁵	Benzol	100	0	0	7, 9
Fettrot	10 ⁻⁵	Tetrachlorkohlenstoff	100	26	0	1-12
Gentianaviolett	10 ⁻⁵	Äthanol	100	47	0	9
Methylenblau	10 ⁻⁴	Äthanol	100	70	0	9
Methylviolett	10 ⁻⁵	Aceton	100	13	0	1-12
Pikrinsäure	10 ⁻⁴	Äthanol	100	—	0	1, 7, 9
Pikrinsäure	10 ⁻⁵	Äthanol	100	—	0	9, 11
Pikrinsäure	10 ⁻⁵	Xylol	100	100	0	7, 9
Safranin	10 ⁻⁵	Äthanol	100	70	0	7, 9
Safranin	10 ⁻⁵	Isobutanol	100	88	0	7, 9
Salizylsäure	3 · 10 ⁻⁴	Chloroform-Petrol-äthergemisch (2:3)	100	25	0	9

Tabelle II

(Adsorption von Anilin in Benzol (ca. 1:1000) durch verschiedene Pektine)

Nr.	Pektinart	Äquivalentgewicht	η_r (½%)	% Anilin adsorbiert
1	Apfelpektin	1500	4,5	1,4
2	Apfelpektin	1200	4,5	1,6
3	Apfelpektin	1100	7,0	1,6
4	Citruspektin	1000	5,4	1,9
5	Apfelpektin	1000	9,6	2,0
6	Citruspektin	800	6,2	2,2
7	Citruspektin	800	4,6	2,2
8	Apfelpektin	800	2,3	2,2
9	Apfelpektin	590	6,2	2,7
10	Apfelpektin	460	4,1	3,2
11	Apfelpektin	400	1,3	3,7
12	Citruspektin	380	1,4	4,1
Bolus alba				6,0
Tierkohle				40,0

Die Versuchsanordnung gestaltete sich wie folgt: 3 g Adsorbens wurden mit 100 cm³ Lösung 10 Minuten geschüttelt und anschließend filtriert. Die Konzentrationsänderung des gelösten Stoffes im Filtrat ermittelten wir durch Vergleich mit einer filtrierten Stammlösung. Die Messungen erfolgten im allgemeinen auf kolorimetrischem Wege; Benzoessäure wurde alkalimetrisch und Anilin durch Bromid/Bromat-Titration bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt, deren letzte Spalte die untersuchten Pektine gemäß Tabelle II wiedergibt.

Aus Tabelle I geht klar hervor, daß die Pektine aus organischen Solventien im Gegensatz zu Tierkohle und Bolus alba weder Farbstoffe noch Säuren adsorbieren.

Hingegen vermögen Pektine Anilin aus Alkohol oder Benzol in geringem Maße aufzunehmen. Diese Anilinadsorption ist, wie Tabelle II zeigt, umgekehrt proportional dem Äquivalentgewicht des Pektins bzw. proportional dem Gehalt an freien Carboxylgruppen, während Viskosität resp. Kettenlänge sowie Herkunft ohne Einfluß sind. Daraus geht deutlich hervor, daß diese adsorptive Wirkung nicht auf einer Oberflächenaktivität des Pektins beruht, sondern eine Folge chemischer Affinität ist: es sind die sauren Carboxylgruppen, welche das basische Anilin zu binden vermögen.

In wäßrigem Medium können wesentlich andere Verhältnisse vorliegen. Noch nicht abgeschlossene Versuche, über die später berichtet wird, zeigen, daß Pektin in diesem Falle nur eine schwache, der Tierkohle weit unterlegene Oberflächenaktivität besitzt.

R. BECHER und S. LEYA

Wissenschaftliches Laboratorium der Aristopharm-Fabrikations-AG., Basel, den 21. Mai 1947.

Summary

Pectin does not present any surface activities in organic solvents. An eventual fixation of some substances is based on mutual chemical affinity.

Sur la nature de l'estérase contenue dans le venin de cobra

Dans un travail antérieur¹ nous avons montré la possibilité d'appliquer la méthode manométrique de WARBURG à la mesure de l'action diastasique du venin de

¹ F. BOVET et D. BOVET, Ann. de l'Inst. Past. 69, 309 (1943)