

Teilchengewichts-Bestimmung organischer Verbindungen mit Hilfe der Dialysenmethode

II. Mitteilung. Dialysenmessungen in Benzol

Von Privatdozent Dr. HANS SPANDAU und Dipl.-Chem. EDGAR BRUNNECK

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

In Fortführung früherer Arbeiten¹⁾ wurden die Wanderungsgeschwindigkeiten zahlreicher organischer Substanzen in Benzol nach der Dialysenmethode sowie die wahren Molvolumina der betreffenden Stoffe in verdünnter benzolischer Lösung gemessen. An Hand des gewonnenen experimentellen Materials wird untersucht, ob die Molgewichte oder die Molvolumina für die Diffusionsgeschwindigkeiten der gelösten Verbindungen entscheidend sind. Alle untersuchten Substanzen bilden im Gebiet verdünnter Lösungen in Benzol keine Solvate.

In der ersten Mitteilung¹⁾ ist der molekulare Verteilungszustand gelöster organischer Nichtelektrolyte in den entassoziiierend wirkenden, stark polaren Lösungsmitteln Wasser, Äthanol und Dioxan mit Hilfe von Diffusions- und Dialysenmessungen untersucht worden. Dabei hat sich u. a. ergeben, daß im Gebiet kleiner Konzentrationen ($c < 0,1$ mol.) Dipolsubstanzen im allgemeinen solvatisiert sind, während bei dipolfreien gelösten Stoffen keine Solvatationen vorliegen. Diese Folgerungen waren berechtigt, nachdem sich auf Grund des umfangreichen Versuchsmaterials herausgestellt hatte, daß in den genannten polaren Solventien die Wanderungsgeschwindigkeit der gelösten Substanz von deren Teilchengewicht M abhängig ist und daß bei konstanter Temperatur die sogenannte *Rieckesche* Beziehung:

$$(1) \quad D \eta \sqrt{M} = \text{konst.} \quad \text{bzw.} \quad \lambda \eta \sqrt{M} = \text{konst.}$$

Gültigkeit besitzt, worin η die Viskosität der Lösung, λ den Dialysekoeffizienten und D den Diffusionskoeffizienten bedeuten.

Die Untersuchungen sind nun auch auf Benzol als Beispiel eines unpolaren Solvens ausgedehnt worden. Dadurch sollten vor allem folgende beiden Fragen geklärt werden:

1) Wie ist der Lösungszustand bei verdünnten Lösungen in unpolaren Lösungsmitteln? D. h. sind auch im Solvens Benzol Solvatationen möglich, z. B. bei nicht zur Eigenassoziation befähigten gelösten Stoffen oder aber bei gelösten Dipolsubstanzen unterhalb der Grenzkonzentration für vollständige Entassoziation, wo die Eigenassoziate bekanntlich in die Einfachmolekeln aufspalten?

2) Ist die Diffusions- bzw. Dialysegeschwindigkeit des gelösten Stoffes nur von dessen Teilchengewicht, oder aber auch von seinem Teilchenvolumen abhängig? Dieser Frage muß besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden, weil sie für die Berechnung der wahren Teilchengewichte in Lösung und der evtl. Solvation der Teilchen von fundamentaler Bedeutung ist. Da man die *Rieckesche* Beziehung (Gl. 1) bisher nicht theoretisch ableiten, sondern nur auf Grund allerdings sehr zahlreicher experimenteller Beobachtungen aufstellen konnte, wird vielfach ihre strenge Gültigkeit angezweifelt. So vertreten z. B. *Riehl* und *Wirths*²⁾ die extreme Auffassung, daß das Teilchengewicht auf den Diffusions- bzw. Dialysekoeffizienten überhaupt ohne Einfluß sei, sondern die Wanderungsgeschwindigkeit in Lösung einzig und allein vom Teilchenvolumen bestimmt werde. Sie stützen sich dabei auf die Ergebnisse einiger weniger Messungen und auf die für Teilchen kolloi-

der Dimension abgeleitete Diffusionstheorie von *Einstein*³⁾ und *v. Smoluchowski*⁴⁾ sowie auf einen Platzwechsel-Mechanismus, welcher für die Diffusion niedrigmolekularer Lösungen maßgebend sein soll, ohne allerdings eine Formel für den behaupteten Zusammenhang zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Teilchenvolumen anzugeben. Den gleichen Standpunkt vertritt auch *v. Stackelberg*⁵⁾. Falls die Vorstellungen von *Riehl* und *Wirths* bzw. von *v. Stackelberg* zutreffen, so würde damit auch die quantitative Auswertung unserer früheren Messungen in Frage gestellt.

Zur Klärung der unter 2) formulierten Frage scheinen uns — wie sich unten zeigen wird — gerade Untersuchungen in einem unpolaren Lösungsmittel wie Benzol geeignet, insbesondere Messungen der Dialysekoeffizienten von solchen Verbindungen wie organischen Nitro-Verbindungen und Halogen-Derivaten, welche zumeist bei großen Molgewichten relativ kleine Molvolumina besitzen. Dabei erhebt sich allerdings die Frage nach der Größe der wahren Molvolumina der betreffenden Stoffe im gelösten Zustand. Nur in seltenen Fällen wird die Raumbeanspruchung in verdünnter Lösung mit derjenigen der lösungsmittelfreien reinen Flüssigkeit übereinstimmen. Es erweist sich daher als notwendig, das Molvolumen der gelösten Substanzen in verdünnter Lösung pyknometrisch zu bestimmen. Dabei gilt folgende Formel für das wahre Molvolumen des Gelösten in der Lösung:

$$(2) \quad V = \frac{M_2 \cdot (a_2 + a_0 - a_{1,2})}{a_2 \cdot d_1}$$

Hierin bedeutet d_1 die Dichte des reinen Lösungsmittels, a_0 das Gewicht des Lösungsmittels im mit reinem Lösungsmittel gefüllten Pyknometer, $a_{1,2}$ das Gewicht der Lösung im Pyknometer-Volumen, a_2 das Gewicht des Gelösten im Pyknometer-Volumen der Lösung und M_2 das Molekulargewicht des Gelösten.

Die angegebene Formel (2) läßt sich elementar aus folgendem Ansatz ableiten: Das Gewicht der Lösung im Pyknometer-Volumen ($a_{1,2}$) setzt sich additiv aus dem Gewicht des Lösungsmittels (a_1) und dem Gewicht des Gelösten (a_2) zusammen:

$$(3) \quad a_{1,2} = a_1 + a_2$$

Ferner wird das Volumen des mit der Lösung beschickten Pyknometers ($V_{1,2}$) additiv zerlegt in das Lösungsmittel-Volumen (V_1) und dasjenige Volumen (V_2), welches der gelöste Stoff in der Lösung einnimmt:

$$(4) \quad V_{1,2} = V_1 + V_2$$

Dieses Volumen V_2 ist im allgemeinen nicht identisch mit demjenigen Volumen, das die gleiche Menge des gelösten Stoffes im lösungsmittelfreien Zustand besitzt, sondern erfaßt die beim

¹⁾ H. Spandau: Monographie Nr. 63 zur Angew. Chem. u. Chem.-Ing.-Technik, Vlg. Chemie 1951. Auszug: diese Ztschr. 63, 41 [1951].

²⁾ N. Riehl u. G. Wirths, Z. physik. Chem. 194, 97 [1944].

³⁾ A. Einstein, Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem. 14, 235 [1908].

⁴⁾ M. v. Smoluchowski, Ann. Physik (4) 21, 756 [1906].

⁵⁾ M. v. Stackelberg, private Mitteilung.

Lösen auftretenden Volumänderungen. Entsprechendes gilt auch für die Dichte des Gelösten in der Lösung.

Führt man die Dichten der Lösung ($d_{1,s} = \frac{a_{1,s}}{V_{1,s}}$), des Lösungsmittels ($d_1 = \frac{a_1}{V_1}$) und des Gelösten in der Lösung ($d_s = \frac{a_s}{V_s}$) in Gleichung (4) ein, so erhält man:

$$(5) \quad \frac{a_{1,s}}{d_{1,s}} = \frac{a_1}{d_1} + \frac{a_s}{d_s}$$

Durch Eliminierung der Größe a_1 in den Gleichungen (3) und (5) unter gleichzeitiger Einführung der oben definierten Größe a_0 resultiert für die Dichte des Gelösten in der Lösung der folgende Ausdruck:

$$(6) \quad d_s = \frac{a_s \cdot d_1}{a_s + a_0 - a_{1,s}}$$

in dem alle Größen der rechten Seite experimentell leicht zugänglich sind. Auf Grund der Definition des Molvolumens ergibt sich aus Gleichung (6) die obige Beziehung (2).

Die Wanderungsgeschwindigkeiten der gelösten Stoffe in Benzol wurden durch Dialysmessungen bestimmt, wobei als Dialysiermembranen Cella-Filter^{*)} mit einem mittleren Porenradius von 500 Å verwendet wurden. Die Versuche wurden in gleicher Weise wie früher¹⁾ vorgenommen. Eine den eigentlichen Dialysevorgang überlagernde Verdampfung des Benzols und evtl. des gelösten Stoffes wurde für alle untersuchten Systeme gesondert bestimmt und bei der Berechnung der Dialysekoeffizienten berücksichtigt. Die Konzentrationen der dialysierten Lösungen lagen zwischen 0,01 mol. und 0,07 mol. und waren so niedrig gewählt, um die Bildung von Assoziationskomplexen des Gelösten nach Möglichkeit auszuschließen.

Die Meßergebnisse enthält Tab. 1 in den Spalten 1–3. Die in Spalte 3 aufgeführten Dialysekoeffizienten sind Mittelwerte von mindestens 3 Einzeldialysen. Zur Prüfung des Zusammenhanges zwischen Wanderungsgeschwindigkeit

und Teilchengewicht bzw. Teilchenvolumen sind in den Spalten 6–9 die Werte für die Ausdrücke $\lambda\sqrt{M}$; λV ; $\lambda\sqrt{V}$; $\lambda\sqrt[3]{V}$ eingetragen. Da die von anderer Seite behauptete funktionelle Beziehung zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Teilchenvolumen (D bzw. $\lambda = f(V)$) bisher nicht formelmäßig angegeben ist, haben wir — wie auch schon in unserer 1. Mitteilung — versuchsweise die einfachsten Formulierungen: $\lambda V = \text{konst.}$ bzw. $\lambda\sqrt{V} = \text{konst.}$ bzw. $\lambda\sqrt[3]{V} = \text{konst.}$ zugrunde gelegt; die dritte Formel ergibt sich z. B. aus der Diffusionstheorie von *Einstein-Smoluchowski*. Dabei konnte die Viscosität der Lösungen η , die in den Gleichungen von *Riecke* wie auch von *Einstein-Smoluchowski* als Faktor auftritt, unberücksichtigt bleiben, da die Zähigkeiten der Lösungen infolge der niedrigen Konzentrationen praktisch mit derjenigen des reinen Solvens übereinstimmen und ihre prozentualen Abweichungen von der Viscosität des reinen Benzols weit unterhalb der Fehlergrenze der Diffusions- und Dialysmessungen liegen.

Die für die Berechnungen benutzten Molgewichte M in Spalte 4 der Tabelle 1 sind — mit Ausnahme der 5 Substanzen Urethan, Essigsäure, Methanol, Phenol und Resorcin — die Formelgewichte. Bei ihnen kann mit den Formelgewichten gerechnet werden, da alle diese Verbindungen bei den jeweils vorliegenden Konzentrationen (Spalte 2 der Tabelle 1) in benzolischer Lösung nach Aussage kryoskopischer Untersuchungen²⁾ nicht assoziiert sind, d. h. die angewandten Konzentrationen unterhalb der Grenzkonzentration für vollständige Entassoziierung in Benzol liegen. Bei den oben als Ausnahmen genannten 5 Substanzen überschreiten dagegen die bei den Dialyseversuchen benutzten Konzentrationen die Grenzkonzentrationen für vollständige Entassoziierung. Daher sind bei diesen Verbindungen als Molgewichte M in Spalte 4 der Tabelle 1 die

^{*)} Hersteller: Membranfilter-Gesellschaft Göttingen.

Substanz	Molarität	λ_{90}	M	V	$\lambda\sqrt{M}$	λV	$\lambda\sqrt{V}$	$\lambda\sqrt[3]{V}$
Phenantren	0,01	0,986	178,2	157,6	13,2	155,2	12,3	5,33
Anthracen	0,01	0,980	178,2	159,5	13,1	156,0	12,3	5,31
Diphenyl	0,02	1,068	154,2	149,8	13,3	160,0	13,0	5,67
Naphthalin	0,02	1,102	128,2	123,8	12,5	136,5	12,2	5,49
Anilin	0,03	1,319	93,1	93,1	12,7	122,7	12,7	5,98
Diäthylanilin	0,04	1,061	149,2	160,7	13,0	170,5	13,5	5,77
Diphenylamin	0,02	1,040	169,2	153,5	13,5	159,7	12,9	5,57
p-Phenylendiamin	0,02	1,280	108,1		13,3			
Benzidin	0,01	0,984	184,2	158,0	13,3	155,2	12,4	5,32
Nitrobenzol	0,04	1,215	123,1	102,3	13,5	124,5	12,3	5,68
m-Dinitrobenzol	0,04	1,035	168,1	115,4	13,4	119,5	11,1	5,04
Aceton	0,03	1,672	58,1	74,9	12,7	125,3	14,5	7,03
Acetylaceton	0,07	1,217	100,1	105,4	12,2	128,2	12,5	5,75
Benzophenon	0,02	0,938	182,2	163,4	12,7	153,0	12,0	5,13
Benzaldehyd	0,06	1,270	106,1	100,3	13,1	127,5	12,7	5,90
1,4-Dioxan	0,04	1,307	88,1	84,8	12,3	110,8	12,0	5,74
Diphenyläther	0,02	0,985	170,2	159,5	12,8	157,0	12,4	5,34
Urethan	0,05	1,331	103	98,1	13,5	130,8	13,2	6,14
i-Amylacetat	0,03	1,091	130,2	152,9	12,5	167,0	13,5	5,83
Essigsäure	0,04	1,268	102	104,8	12,8	133,0	12,9	5,92
Methanol	0,07	2,085	40	51,2	13,2	106,8	14,9	7,74
n-Propanol	0,05	1,663	60,1	76,4	12,9	127,0	14,5	7,06
Phenol	0,05	1,151	140	127,9	13,6	147,0	13,0	5,80
Resorcin	0,03	1,198	133	112,3	13,8	134,5	12,7	5,78
B-Naphthol	0,01	1,074	144,2	122,3	12,9	131,3	11,9	5,33
p-Nitrophenol	0,02	1,104	139,1	98,9	13,0	109,3	11,0	5,10
Pikrinsäure	0,02	0,876	229,1	132,1	13,2	115,9	10,1	4,46
Schwefelkohlenstoff	0,05	1,625	76,1	62,7	14,2	102,0	12,9	6,46
Äthylbromid	0,05	1,582	109,0	77,3	16,5	122,2	13,9	6,74
n-Butylchlorid	0,03	1,562	92,6	108,1	15,0	169,0	16,3	7,44
Tetrachloräthan	0,06	1,157	167,9	106,8	15,0	123,5	12,0	5,49
Tetrachlorkohlenstoff	0,06	1,197	153,8	97,7	14,8	117,0	11,8	5,51
Brombenzol	0,05	1,300	157,0	107,9	16,3	140,2	13,5	6,19

Tabelle 1

mittleren Molekulargewichte der Assoziationskomplexe eingesetzt, wie sie sich bei den betreffenden Verdünnungen auf Grund kryoskopischer Messungen in Benzol⁷⁾ ergeben haben. Der Temperatur-Unterschied von + 15° C bei den Dialysmessungen gegenüber den kryoskopischen Bestimmungen dürfte sich erfahrungsgemäß auf den Assoziationsfaktor nur sehr wenig auswirken, so daß mit den kryoskopisch bestimmten, etwas zu hohen Werten der Assoziationsfaktoren im Hinblick auf die Fehlergrenze der Dialysenmethode ohne weiteres gerechnet werden darf.

In Spalte 5 sind die für die Lösungen maßgeblichen Molvolumina verzeichnet, d. h. die Werte, die in verdünnter benzolischer Lösung nach dem oben angegebenen Verfahren (Gl. 2) bestimmt worden sind; dabei sind für die Molekulargewichte M_1 in Gl. 2 die Daten der Spalte 4, also die Formelgewichte bzw. bei den assoziierten Substanzen die mittleren Molekulargewichte der Assoziationskomplexe eingesetzt.

Diskussion

Bei der Diskussion der Versuchsergebnisse beschränken wir uns zunächst auf die in der ersten Gruppe der Tab. 1 enthaltenen 27 Substanzen, deren Molekeln außer Wasserstoff nur Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, also Atome mit praktisch gleicher oder ähnlicher Raumerfüllung enthalten. Für diese Substanzen — Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Phenole, Amine, Ketone, Aldehyde, Äther, Säuren, Säureester und Nitro-Verbindungen — ist das Produkt $\lambda\sqrt{M}$ praktisch konstant, nämlich gleich $13,0 \pm 6\%$. Demgegenüber variieren die Werte für λV bzw. $\lambda\sqrt{V}$ bzw. $\lambda\sqrt{V}$ um $\pm 23\%$ bzw. $\pm 19\%$ bzw. $\pm 28\%$ um ihre Mittelwerte. Von den untersuchten Volumen-Beziehungen zeigt — offenbar bedingt durch die angenäherte Proportionalität der Molvolumina und Molekulargewichte — der Ausdruck $\lambda\sqrt{V}$ die relativ geringste Streuung, wobei nur die Werte für 6 Substanzen stark herausfallen, nämlich für m-Dinitrobenzol, p-Nitrophenol und Pikrinsäure infolge ihrer besonders großen Dichten und für Aceton, Methanol und n-Propanol wegen ihrer besonders kleinen Dichten. Der Zahlenwert 13,0, als Mittelwert für das Produkt $\lambda\sqrt{M}$ in benzolischer Lösung, ist in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten, die wir in den polaren Solventien Wasser, Äthanol und Dioxan gefunden hatten¹⁾. Wenn man nämlich die verschiedenen Viscositäten der Lösungsmittel und die unterschiedlichen Versuchstemperaturen durch Bildung der Ausdrücke: $\lambda_{25} \eta\sqrt{M}$ berücksichtigt, so erhält man für die Konstante der *Rieckeschen* Gleichung die Werte 9,70 für Benzol, 10,25 für Wasser bzw. 10,00 für Äthanol und 10,45 für Dioxan. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse in benzolischer Lösung glauben wir uns zu folgenden Schlüssen berechtigt:

1) Ebenso wie in allen anderen untersuchten Lösungsmitteln ist auch in Benzol die *Rieckesche* Gleichung erfüllt bei Beschränkung auf solche Verbindungen, deren Molekeln lediglich aus H-, C-, N- und O-Atomen aufgebaut sind.

2) Alle in Benzol gelösten, untersuchten Substanzen — polare wie unpolare — bilden offensichtlich keine Solvate im Gebiet verdünnter Lösungen. Die zur Berechnung der Konstanten in der *Rieckeschen* Formel zugrunde gelegten Molekulargewichte — Formelgewichte bzw. kryoskopisch gemessene Gewichte — stellen also die wahren Teilchengewichte in benzolischer Lösung dar.

⁷⁾ E. Beckmann, Z. physik. Chem. 2, 715 [1888]; K. von Auwers, ebenda 12, 689 [1893]; W. Biltz, ebenda 29, 249 [1899]; M. Rosza, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 17, 934 [1911]; J. Meisenheimer u. O. Dörner, Liebigs Ann. Chem. 482, 130 [1930] u. 523, 299 [1936].

Diese beiden Folgerungen ergeben sich aus der Konstanz für $\lambda\sqrt{M}$ in Benzol für alle untersuchten Vertreter der verschiedenartigsten Stoffklassen in Verbindung mit der guten Übereinstimmung der Konstanten der *Rieckeschen* Gleichung in sämtlichen Solventien. Nimmt man dagegen die Gültigkeit der Formel $\lambda\sqrt{V} = \text{konst.}$ als gegeben an, so müßte man aus den experimentell gefundenen Abweichungen der $\lambda\sqrt{V}$ -Werte von der Konstanz (Tab. 1, Spalte 8) recht merkwürdige und wenig wahrscheinliche Schlüsse über den Lösungszustand im Solvens Benzol ziehen. Man müßte nämlich folgern, daß die Dipolsubstanzen Methanol, n-Propanol und Aceton nicht solvatisiert sind, alle übrigen Verbindungen dagegen, z. B. auch die unpolaren Kohlenwasserstoffe, in benzolischer Lösung Solvate bilden. Aus der formalen Übertragung der für Kolloid-Teilchen abgeleiteten *Einstein-Smoluchowskischen* Diffusionsgleichung auf Lösungen niedrig-molekularer Stoffe wäre eine Konstanz der Ausdrücke $D\sqrt{V}$ bzw. $\lambda\sqrt{V}$ zu erwarten. Auch bei Annahme der Gültigkeit dieser Beziehung zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Molvolumen kommt man zu ganz entsprechenden, unwahrscheinlichen Folgerungen hinsichtlich der Solvation. In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß die Volumen-Beziehungen gerade dann versagen, wenn man Substanzen mit sehr verschiedenen Dichten vergleicht, während auf der anderen Seite stark unterschiedliche Molekulargewichte auf den Zahlenwert der *Rieckeschen* Gleichung offensichtlich ohne Einfluß sind. Die Fremddiffusion in Flüssigkeiten gehorcht also bei Beschränkung auf verdünnte Lösungen dem gleichen Gesetz wie die Diffusion von Gasen, wie ja auch im gleichen Konzentrationsgebiet noch eine Übereinstimmung der osmotischen Gesetze zu den Gasgesetzen besteht.

Die aus den Dialysmessungen in Benzol gezogene zweite Folgerung, daß polare wie unpolare, in Benzol gelöste Substanzen im Gebiet verdünnter Lösungen keine Solvate bilden, ergibt sich aus folgenden Überlegungen: Da nach unseren früheren Untersuchungen dipolfreie gelöste Substanzen in stark polaren Solventien nicht solvatisiert sind, bilden die unpolaren Verbindungen, wie z. B. die Kohlenwasserstoffe in Benzol, erst recht keine Solvate, was auch durch die Übereinstimmung der Konstanten der *Rieckeschen* Gleichung in sämtlichen Solventien experimentell bestätigt wird. Nun ergeben aber auch die untersuchten polaren Substanzen in verdünnter benzolischer Lösung beim Einsetzen ihrer Formelgewichte bzw. ihrer kryoskopisch gemessenen Gewichte den richtigen Wert für die *Rieckesche* Konstante, folglich müssen auch sie unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht solvatisiert sein. Diese Feststellung steht auch in Übereinstimmung mit dem Verhalten dipolfreier gelöster Verbindungen in Dipol-Lösungsmitteln. Offensichtlich ist für die Ausbildung von stabilen Molekel-Aggregaten — Assoziaten wie Solvaten — eine notwendige Voraussetzung, daß sämtliche an den Aggregaten beteiligten Komponenten polaren Charakter haben.

Andere Verhältnisse liegen offenbar bei denjenigen organischen Substanzen vor, deren Molekeln „schwere“ Atome wie Schwefel oder Halogene u. a. enthalten. Bereits in unserer 1. Mitteilung hatten wir bei Besprechung der älteren Diffusionsmessungen darauf hingewiesen, daß die Diffusionskoeffizienten der organischen Halogenide in den Lösungsmitteln Äthanol, Methanol und Benzol unverhältnismäßig groß sind und daß die $D\sqrt{M}$ -Werte für korrespondierende Verbindungen im allgemeinen von den Chloriden über die Bromide zu den Jodiden ansteigen. Eine Bestätigung dieser Feststellung bringen die in der zweiten

Gruppe der Tab. 1 aufgeführten Ergebnisse der Dialysen in Benzol: Für alle untersuchten, Schwefel- oder Halogenhaltigen Verbindungen ergeben sich für $\lambda\sqrt{M}$ Zahlenwerte, die beträchtlich über dem Normalwert 13,0 liegen. Bei diesen Substanzen, deren Molekulargewichte durch die Einführung relativ schwerer Atome mehr vergrößert werden, als ihr Raumbedarf zunimmt, scheint die Wanderungsgeschwindigkeit nicht nur von der Masse, sondern auch vom Molvolumen abhängig zu sein. Eine Betrachtung der Größen λV bzw. $\lambda\sqrt[3]{V}$ und $\lambda\sqrt[3]{V}$ zeigt, daß sich die Werte für die Halogenderivate denen der übrigen untersuchten Verbindungen in den jeweiligen, relativ breiten Streubereichen angleichen. Da aber einerseits mit den wahren Molvolumina für die genannten Größen keine konstanten Werte erhalten werden und da andererseits die Forderung nach einer Konstanz, wie oben bereits auseinandergesetzt, zu unwahrscheinlichen Annahmen über den Lösungszustand führen würde, ist eine generell gültige, alleinige Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit vom Molvolumen mit Sicherheit auszuschließen. Wir glauben daher, daß man grundsätzlich mit der Rieckeschen Gleichung zum Ziel kommt, wenn man nur noch als Korrekturglied einen Faktor einfügt, welcher dem Teilchenvolumen und der Teilchengestalt Rechnung trägt. Dieser Faktor wirkt sich nur dann aus, wenn die organischen Molekeln „schwere“ Atome enthalten (z. B. Halogen- oder Schwefelhaltige und metallorganische Verbindungen), während er bei den übrigen organischen Substanzen praktisch gleich 1 wird. Genauere Angaben über dieses Kor-

rekturglied können z. Zt. noch nicht gemacht werden, da unser bisheriges Versuchsmaterial dafür nicht ausreicht. Die von Herzog und Mitarbb.⁸⁾ gemessenen Diffusionskoeffizienten recht zahlreicher organischer Halogenide in Benzol sind leider für eine quantitative Auswertung nicht geeignet, da diese Messungen in relativ konzentrierten — anscheinend mindestens 10proz. — Lösungen, also im Beständigkeitsgebiet der Eigenassoziate durchgeführt sind, ohne daß die mittleren Teilchengewichte der Assoziationskomplexe kryoskopisch ermittelt sind.

Für die Fremddiffusion bzw. Dialyse solcher Molekeln, die lediglich aus H-, C-, N- und O-Atomen aufgebaut sind, gilt die Rieckesche Formel; sie gestattet die Berechnung der „wahren“ Teilchengewichte in Lösung, d. h. gegebenenfalls der Solvation oder des mittleren Assoziationsfaktors, aus den gemessenen Diffusions- bzw. Dialysekoeffizienten. Die Wanderungsgeschwindigkeit von Molekeln mit „schweren“ Atomen ist nicht nur von der Masse, sondern auch vom Volumen und der Gestalt der Teilchen abhängig. Für letzteren Fall können die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten erst nach Vorliegen eines umfangreichen experimentellen Materials endgültig geklärt werden. Diesbezügliche Untersuchungen sind von uns in Angriff genommen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung durch Überlassung von Apparaten.

Eingeg. am 4. August 1952 [A 467]

⁸⁾ R. O. Herzog, R. Illig u. H. Kudar, Z. physik. Chem. 167, 329 [1933].

Zuschriften

Bemerkungen zu den Arbeiten über Teilchengewichtsbestimmungen mit der Dialysenmethode von H. Spandau

Von Prof. Dr. M. v. STACKELBERG, Bonn
Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Die interessanten Arbeiten von H. Spandau fordern in Hinsicht der Einschätzung der „Rieckeschen Formel“ zu einer kritischen Bemerkung heraus. Die Rieckesche Formel ist grundsätzlich sicher nicht richtig. Sie verlangt, daß Molekeln gleicher Masse, aber verschiedenen Volumens gleich schnell diffundieren. Dies widerspricht für die Fremddiffusion in flüssigem Medium der Theorie und den experimentellen Befunden, auch denen von Herrn Spandau: Tetrachlorkohlenstoff und Brombenzol diffundieren schneller als die etwa gleich schwere, aber größere Naphthalin-Molekel (usw.).

Riehl und Wirths setzen mit Recht auseinander, daß das Volumen und die Form der Molekeln den Diffusionskoeffizienten in viel stärkerem Maße beeinflussen müssen als die Masse. Experimentell zeigen sie, daß die in ihrer Masse sehr verschiedenen, im Volumen und der Form aber etwa gleichen Ionen Ba^{2+} und Ra^{2+} in wäßriger Lösung annähernd gleich schnell diffundieren¹⁾.

Es ist jedoch z. Zt. weder möglich, eine Formel anzugeben, die den Diffusionskoeffizienten als Funktion des Volumens, der Form (und der Masse) wiedergibt, noch auch eine Methode anzugeben, wie das „hydrodynamische Volumen“ unabhängig von Diffusionsversuchen zu bestimmen wäre. Sicher richtig ist — per definitionem — daß $D \cdot B = \text{konst.} (= RT)$ ist, wenn B der „Reibungskoeffizient“ ist. Spandaus Ergebnisse zeigen interessanterweise, daß B sich als proportional \sqrt{M} erweist, wenn man sich auf CHNO-Verbindungen beschränkt. Es ist aber sicher zweckmäßig, sich vorzustellen, daß die Masse auch in diesen Fällen nicht direkt den Diffusionskoeffizienten bestimmt, sondern über ein bei diesen Verbindungen der Masse symmetrisch verlaufendes hydrodynamisches Volumen.

¹⁾ Erhöhung der Masse wird zwar die Schwingungen der Molekel verlangsamen, aber die Persistenz ihrer Bewegung vergrößern, wodurch eine weitgehende Kompensation des Masse-Einflusses eintritt. Bei der Selbstdiffusion ist dies anders, da mit einer erhöhten Masse der diffundierenden Molekel auch eine erhöhte Masse der Nachbarmolekeln verknüpft ist, wodurch die Persistenzerhöhung verhindert wird.

Die von Spandau als „wahres Volumen“ bezeichnete Größe wird gewöhnlich als „scheinbares Volumen“ bezeichnet²⁾, und das mit gutem Grund. Die Gl. (4) von Spandau hat rein formalen Charakter: Die in der Größe V_2 „erfaßte Volumänderung beim Lösen“ beruht auf der Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel. Der Effekt der Volumänderung darf nicht dem Gelösten allein zugeschrieben werden. In den von Spandau untersuchten Fällen wird allerdings die Volumänderung im allgemeinen vermutlich klein sein.

Der Volumen-Einfluß auf den Diffusionskoeffizienten wirkt sich also nach einer unbekannten Funktion eines unbekannten Volumens aus. Untersuchungen von der Art der Spandauschen werden zur Klärung dieses noch offenen Problems beitragen. Einstweilen bleibt nichts übrig, als für spezielle Probleme (z. B. der Solvation) mit Vorsicht die Rieckesche Formel heranzuziehen. An ihrer grundsätzlichen Unrichtigkeit wird aber dadurch nichts geändert.

Eingeg. am 1. Dezember 1952 [Z 55]

Synthese von S- β -Oxybutyryl- und S-Acetacetyl-Coenzym A

Von Prof. Dr. THEODOR WIELAND
und LUISTRAND RUEFF

Aus dem Institut für organ. Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Vor kurzer Zeit haben F. Lynen und Mitarb.³⁾ durch die Isolierung eines Enzyms aus Schafaleber, das spezifische Thioester der β -Oxybuttersäure in Gegenwart von Di-phosphopyridin-nucleotid dehydriert, sowie durch den papierchromatographischen Nachweis von β -Oxy-butyrhydroxamsäure als Umsetzungsprodukt dieses energiereich gebundenen Acyl-Rests, S- β -Oxybutyryl-CoA (I) als ein Zwischenprodukt des oxydativen Fettsäureabbaus sichergestellt. Das aus dieser Dehydrierung hervorgehende S-Acet-acetyl-CoA (II) bildet u. a. das Substrat für ein weiteres spezifisches Ferment (β -Ketothiolase), welches daran eine thiolische Spaltung durch CoA-SH zu 2 Molekeln „aktivierter Essigsäure“ bewirkt. Die beiden, enzymatisch reversibel ineinander umwandelbaren Acyl-Verbindungen des CoA haben wir in einfacher Weise synthetisch dargestellt.

²⁾ Z. B. G. Kortüm: Einführung in die chemische Thermodynamik, S. 39, Gleichung (51); Göttingen 1949.

³⁾ F. Lynen, L. Wessley, O. Wieland u. L. Rueff, diese Ztschr. 64, 687 [1952].