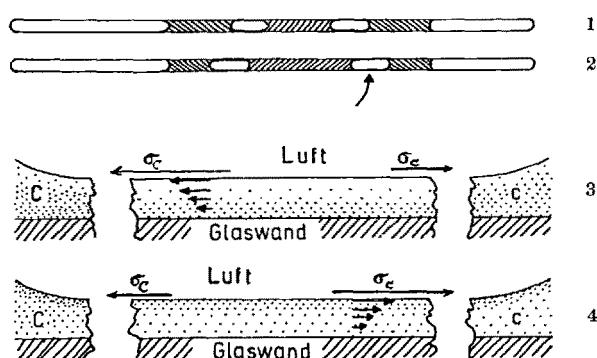


deut<sup>1</sup>. Vielmehr ist für den Effekt zur Hauptsache eine «Diffusion des Lösungsmittels» der benetzten Wand entlang verantwortlich. Darauf kann aus dem Umstand geschlossen werden, daß wenn die Kapillarwand zwischen den beiden Tropfen nicht benetzt ist, die Wachstums geschwindigkeit der Tropfen sechsmal kleiner ist und die Resultate stark streuen. Es wird auch beobachtet, daß das Wandern nicht etwa aufhört, wenn die Lösungsmittelmenge hinüberdestilliert ist, die zum Ausgleich der Konzentrationen nötig wäre, sondern erst erst beträchtlich später zum Stillstand kommt. Das ist nur möglich, wenn mit dem Lösungsmittel etwas gelöster Stoff mitwandert, was bei einer Destillation nicht in Frage kommt. Eine Diffusion vermag auch nicht alles ohne weiteres zu erklären, da der gelöste Stoff sich gegen höhere Konzentrationen zu bewegen scheint. Über das Wesen dieser «Diffusion» ist nichts Näheres bekannt.



Man kann versuchen, den Vorgang vom Standpunkt der Oberflächenspannung zu betrachten. Bekanntlich beeinflussen alle gelösten Stoffe die Oberflächenspannung der Lösung, indem sie dieselbe entweder erhöhen (kapillarinaktive Substanzen) oder aber erniedrigen (kapillaraktive Stoffe). Die Testversuche an wässrigen Lösungen sind (wie durch Zufall) alle mit kapillarinaktiven Stoffen, wie Zucker oder Harnstoff, durchgeführt worden<sup>2</sup>. Betrachten wir nun den benetzenden Film zwischen den zu vergleichenden Tropfen (zum Beispiel die in Abb. 2 mit einem Pfeil bezeichnete Stelle, die in Abb. 3 stark vergrößert schematisch dargestellt ist). Die Oberflächenspannung ( $\sigma$ ) der Lösung mit der höheren Konzentration ( $C$ ) ist größer als die der verdünnten ( $c$ ). Es resultiert eine Zugkraft  $c \rightarrow C$  auf die Oberfläche des Films, welche, wegen der endlichen Viskosität des Films (die mit der makroskopischen Viskosität nicht identisch ist), zur Folge hat, daß sich eine durch die eingezeichneten Pfeile veranschaulichte Strömung ausbildet. Die kapillarinaktiven Substanzen (in Abb. 3 durch Punkte angedeutet) sind an die Oberfläche negativ adsorbiert (das heißt verdünnt). Man erkennt sofort, daß infolge der Strömung des Films eine Verdünnung des konzentrierteren Tropfens ( $C$ ) erfolgt, da ja bevorzugt Lösungsmittel transportiert wird. Es ist auch klar, daß die Strömung länger anhalten wird, als dies auf Grund einer Destillationstheorie zu erwarten wäre, da in den unteren Schichten gelöster Stoff mitwandert. Wie schon erwähnt, wird dieses Verhalten auch experimentell festgestellt.

Wenn diese Deutung des Vorganges richtig ist, so ist zu erwarten, daß bei Anwesenheit kapillaraktiver Stoffe

der Vorgang umgekehrt verläuft. Dieser Fall ist in Abb. 4 veranschaulicht. Die Oberflächenspannung ist nun in der verdünnteren Lösung ( $c$ ) größer und die Substanz ist in der Oberfläche angereichert. Wir erwarten daher, daß der verdünntere Tropfen auf Kosten des konzentrierteren wachsen wird. Aus dem Strömungsbild ist auch ersichtlich, daß auch in diesem Falle ein Ausgleich der Konzentrationen erfolgt, da mit der Oberflächenschicht jetzt bevorzugt gelöster Stoff transportiert wird. Die Strömung muß daher nach einer Weile zum Stillstand kommen.

Die Adsorption bringt den gelösten Stoff in die Oberfläche, die als Förderband zwischen den beiden Tropfen wirkt, die Desorption holt ihn wieder ins Innere der Lösung. Die Verzögerung dieser Vorgänge (eine Stauung) hat eine Abnahme der treibenden Kraft zur Folge. Daher wird die Strömungsgeschwindigkeit sehr stark von der Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit des gelösten Stoffes abhängen.

Das Experiment bestätigt diese Voraussage. Vergleicht man nämlich in der BARGERSchen Kapillare destilliertes Wasser mit einer verdünnten Na-oleat-Lösung, so stellt man fest, daß die Tropfen des Wassers auf Kosten derjenigen der Seifenlösung wachsen. Es wird also vorgetäuscht, daß das reine Wasser einen niedrigeren Dampfdruck habe als die Seifenlösung.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die BARGERSche Methode für wässrige Lösungen, die kapillaraktive Stoffe enthalten, keine zuverlässigen Resultate liefert, da die Richtung des Effektes außer vom Dampfdruck der Lösungen auch von deren Oberflächenspannung abhängt. Die Lösungen pflanzlichen und tierischen Ursprungs sind eben solche. Die an diesen gewonnenen Resultate sind deshalb mit Vorsicht zu behandeln. Die statischen Methoden (osmotischer Druck, Gefrierpunkterniedrigung usw.) sind den dynamischen vorzuziehen. In neuerer Zeit ist es gelungen, eine Methode zu entwickeln, die es gestattet, in kleinsten Lösungsmengen (1–0,1 g) die Gefrierpunkterniedrigung mit einer Genauigkeit von 0,002° zu bestimmen<sup>1</sup>. B. HARGITAY

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel, den 9. März 1951.

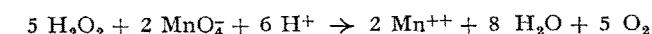
#### Summary

BARGER's micromethod for determination of mole concentrations, when applied to aqueous solutions containing surface active agents, is critically discussed. A theory is proposed for the mechanism of BARGER's method which predicts that the effect in the capillary should reverse, if the solute is a surface active agent. This prediction is experimentally verified.

<sup>1</sup> B. HARGITAY, W. KUHN und H. WIRZ, erscheint Exper. VII/7, 1951.

#### Zur Frage der Herkunft des Sauerstoffs bei der Oxydation von Wasserstoffperoxyd durch Permanganat

Der Permanganatmethode, wie sie in der Maßanalyse oft zur Gehaltsbestimmung von Wasserstoffperoxydlösungen Verwendung findet, liegt bekanntlich folgende Bruttoreaktion zugrunde:



Im allgemeinen wird heute angenommen, daß der bei dieser Reaktion entwickelte Sauerstoff quantitativ aus dem Wasserstoffperoxyd stammt. Obwohl verschiedene Gründe für diese Annahme geltend gemacht wurden, fehlte bis jetzt ihr direkter Beweis. Wir versuchten

<sup>1</sup> K. YAMAKAMI, Biochem. J. 14, 103 (1920).

<sup>2</sup> G. BARGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1745 (1904); Abderhaldens Hdb. biol. Arbeitsmeth. III. A. 1, 729 (1928); J. Chem. Soc. 85, 286 (1904). – K. RAST, Abderhaldens Hdb. biol. Arbeitsmeth. III. A. 1, 743 (1928). – K. YAMAKAMI, Biochem. J. 14, 103 (1920).

aus diesem Grunde, die Herkunft des Sauerstoffs durch Etikettierung des Permanganats mit schwerem Sauerstoff  $O^{18}$  eindeutig klarzustellen, wobei wir folgendermaßen vorgingen:

Angesäuerte Lösungen von gewöhnlichem Wasserstoffperoxyd (0,21 Atom %  $O^{18}$ ) in Wasser mit angereichertem  $H_2O^{18}$  (0,45 Atom %  $O^{18}$ )<sup>1</sup> wurden mit schwerem Kaliumpermanganat (0,40 Atom %  $O^{18}$ )<sup>2</sup>, das ebenfalls in angereichertem  $H_2O^{18}$  gelöst war, gemäß obiger Reaktion vollständig zersetzt. Der entweichende Sauerstoff wurde gesammelt und sein Isotopenverhältnis  $O^{18}/O^{16}$  massenspektrometrisch<sup>3</sup> mit demjenigen von Sauerstoff verglichen, der unter exakt denselben Bedingungen aus dem gleichen Wasserstoffperoxyd, aber unter Verwendung von gewöhnlichem Permanganat und gewöhnlichem Wasser (0,21 Atom %  $O^{18}$ ) entwickelt wurde. Derartige Parallelversuche wurden bei verschiedenen Bedingungen (Azidität, Temperatur) durchgeführt, und die dabei erhaltenen Isotopenverhältnisse  $O^{18}/O^{16}$  sind in der Tabelle miteinander verglichen.

Vergleich der Isotopenverhältnisse  $O^{18}/O^{16}$  in Sauerstoff, der durch Oxydation von  $H_2O_2$  einerseits mit angereichertem  $KMnO_4^{18}$  andererseits mit gewöhnlichem  $KMnO_4$  entwickelt wurde.

Reak-tion Nr.	Konzentrationen Mol/l		Reak-tions-temperatur °C	Isotopenverhältnis $O^{18}/O^{16}$ in $O_2$ aus $H_2O_2$ durch Reakt. mit	
	$H_2O_2$	$H_2SO_4$		$KMnO_4^{18}$ in $H_2O^{18}$	$KMnO_4$ in $H_2O$
1	0,4	1,8	0°	0,002 085	0,002 086
2	0,4	1,8	45°	0,002 085	0,002 085
3	0,13	0,6	20°	0,002 084	0,002 084
4	0,2	4,5	10°	0,002 089	0,002 084
				$\pm 0,000 001$	

$O^{18}/O^{16}$ -Verhältnis in  $O_2$  aus  $KMnO_4^{18}$  (therm. Zersetzung): 0,003970

Die ausgezeichnete Übereinstimmung der in der Tabelle wiedergegebenen Häufigkeitsverhältnisse  $O^{18}/O^{16}$  zeigt, daß der durch Oxydation von Wasserstoffperoxyd mit Permanganat entstehende Sauerstoff in seiner Isotopenzusammensetzung vollständig unabhängig von derjenigen im Permanganat und im Wasser ist, und daß Veränderungen von Konzentrationen<sup>4</sup> und Reaktions-temperatur das  $O^{18}/O^{16}$ -Verhältnis ebenfalls nicht beeinflussen. Es folgt daraus, daß der Sauerstoff tatsächlich ausschließlich vom Wasserstoffperoxyd geliefert wird, und daß während seiner Entstehung kein Austausch mit dem im Wasser gebundenen Sauerstoff stattfindet.

Abschließend sei erwähnt, daß auch bei der katalytischen Spaltung von gewöhnlichem Wasserstoffperoxyd in saurer und alkalischer Lösung die Isotopenzusammensetzung des entwickelten Sauerstoffs von derjenigen des zugesetzten Wassers vollkommen unabhängig ist. Da aber bei der katalytischen Zersetzung nur die Hälfte des im Wasserstoffperoxyd gebundenen Sauerstoffs als solcher befreit wird, treten Isotopenfraktionierungen

<sup>1</sup> Das Wasser mit 0,45 Atom %  $O^{18}$  wurde durch Destillation von Leitungswasser in einer am hiesigen Institut entwickelten Abtriebskolonne erhalten.

<sup>2</sup> Die Anreicherung von  $O^{18}$  in  $KMnO_4$  auf 0,40 Atom % erfolgte durch 70stündigen Austausch von gewöhnlichem  $KMnO_4$  in Wasser mit 0,45 Atom %  $H_2O^{18}$  bei etwa 60°.

<sup>3</sup> Die Isotopenanalysen wurden in einem Consolidated-Nier-Massenspektrometer, Modell 21-201, ausgeführt durch Vergleich der Ionenströme der  $O^{16}O^{18}$ - und  $O_2^{16}$ -Molekülen.

<sup>4</sup> In stark sauren Lösungen tritt, wie Versuche ergaben, als Nebenreaktion eine langsame, spontane Zersetzung der freien Permanganäure ein, wobei ebenfalls Sauerstoff gebildet wird. Hierdurch erklärt sich der merklich höhere  $O^{18}$ -Gehalt bei Verwendung von schwerem  $KMnO_4$  in Reaktion Nr. 4 der Tabelle.

auf, die in engem Zusammenhang mit dem Zerfallsmechanismus stehen. Vorläufige Messungen ergaben einen Anstieg des  $O^{18}$ -Gehaltes im entwickelten Sauerstoff im Verlaufe der langsamen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds. Ferner ergaben sich Unterschiede im  $O^{18}/O^{16}$ -Verhältnis zwischen dem Wasserstoffperoxyd und dem unmittelbar daraus frei werdenden Sauerstoff. Beide Effekte zeigten, besonders in alkalischer Lösung, eine ausgeprägte  $p_H$ -Abhängigkeit. Die quantitative Beschreibung dieser Isotopenfraktionierungen und ihrer Beziehungen zum Zerfallsmechanismus des Wasserstoffperoxyds soll in einer späteren Arbeit folgen.

P. BAERTSCHI

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, den 5. Februar 1951.

### Summary

The origin of the oxygen in the reaction of hydrogen peroxide and permanganate has been studied, using  $KMnO_4$  and water, enriched with  $O^{18}$ . It has been demonstrated that the oxygen evolved comes from the hydrogen peroxide exclusively. No exchange with the oxygen in the water has been observed.

The catalytic decomposition of hydrogen peroxide leads to an isotopic fractionation of the oxygen.

### La texture de la cellulose animale

Les travaux de KINSINGER et collaborateurs<sup>1</sup> sur les fibres de ramie et de coton, de PRESTON<sup>2</sup> et collaborateurs sur la paroi cellulaire de *Valonia ventricosa*, de FREY-WYSSLING, MÜHLETHALER et WYCKOFF<sup>3</sup> sur les membranes de coléoptiles d'avéna et de MÜHLETHALER<sup>4</sup> sur la cellulose bactérienne (*A. xylinum*) exécutés au moyen du microscope électronique, ont montré que la cellulose native est formée de fibrilles individuelles non ramifiées, d'un diamètre de 150–300 Å et d'une longueur indéterminée.

D'après PRESTON<sup>2</sup> ces observations ne confirment pas la théorie de la structure cellulosique en micelles en franges<sup>5</sup> mais suggèrent plutôt celle de fibrilles continues proposées par K. H. MEYER et VAN DER WYK<sup>6</sup>.

Il nous a paru intéressant d'examiner la structure de la tunicine, la seule cellulose animale connue<sup>7</sup>. Nous avons préparé deux échantillons différents de tunicine de *Phallusia mammillata*, le premier étant prélevé d'un animal vivant, le second d'une bête conservée à l'alcool formolé. Les échantillons ont été lavés à l'eau distillée à plusieurs reprises, puis traités pendant 20–40 min dans un «blendor» à 1400 t/min. Une goutte de la suspension ainsi obtenue est séchée sur le support de collodion, et la préparation est ombrée avec un alliage Au-Pt-Pd<sup>8</sup> (fig. 1 et 2).

<sup>1</sup> W. G. KINSINGER et C. W. HOCK, Ind. Eng. Chem. 40, 1711 (1948).

<sup>2</sup> R. D. PRESTON, E. NICOLAI, R. REED et A. MILLARD, Nature 162, 665 (1948).

<sup>3</sup> A. FREY-WYSSLING, K. MÜHLETHALER et R. W. G. WYCKOFF, Exper. 4, 475 (1948). — K. MÜHLETHALER, Biochim. biophys. acta 5, 1 (1950).

<sup>4</sup> K. MÜHLETHALER, Biochim. biophys. acta 3, 527 (1949).

<sup>5</sup> O. KRATKY, Koll. Z. 70, 14 (1935). — A. FREY-WYSSLING, Protoplasma 25, 261 (1936): *Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate* (Berlin 1938).

<sup>6</sup> K. H. MEYER et A. J. A. VAN DER WYK, Z. Elektrotechn. 47, 353 (1941).

<sup>7</sup> Microscope électronique de Trüb, Täuber & Cie., Zurich.

<sup>8</sup> Usine Genevoise de Dégrossissage d'Or, alliage 1003.