

es im System $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nur bei einer Phosphorsäure-Konzentration von 10.1 bis 37.5% P_2O_5 bei 70° beständig. Nach F. K. Cameron und L. B. Hurst¹⁶⁾ erfolgt durch Wasser Zersetzung über basische Produkte bis zum $\text{Fe}(\text{OH})_3$, so daß auch das in den oben beschriebenen Versuchen erhaltene Produkt ein Gemisch von Eisenphosphat und Eisenhydroxyd darstellt.

Eine Kontrolle der formelmäßigen Zusammensetzung der Schwermetallphosphate wurde dadurch vorgenommen, daß zu ihrer Ausfällung anstatt der Monokaliumphosphat-Lösung freie Phosphorsäure und Dinatriumphosphat-Lösung benutzt wurden. Hierbei wurden zum Ausfällen von Triphosphat, neutralem Phosphat und Hydroxylapatit andere Mengen Natronlauge verbraucht (s. II. Mitteilung). In allen Fällen konnten die oben beschriebenen Zusammensetzungen bestätigt werden¹⁷⁾.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe einer Methode der acidimetrischen Ausfällung wurde die Reindarstellung und die Untersuchung der formelmäßigen Zusammensetzung einiger tertärer Schwermetallphosphate ermöglicht. Um eine Verunreinigung durch die ebenfalls schwerlöslichen Hydroxyde und sekundären Phosphate zu vermeiden, geschah die Ausfällung bei überschüssiger Phosphat-Konzentration und bei neutraler oder saurer Reaktion. Als Kennzeichen für die Bildung einer definierten Verbindung wurde ein Bereich an überschüssiger Phosphat-Konzentration angesehen, innerhalb dessen gleichbleibende Ausfällungs-Ergebnisse erhalten wurden. Es wurden ausgefällt:

Cadmium-, Mangan-, Eisen II-, Cobalt-, Nickel-, Kupfer-Phosphat als Triphosphat, $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$, Aluminium-, Lanthan-, Cer-, Wismut-Phosphat als neutrales Phosphat, MePO_4 , Zink-, Blei-Phosphat als Hydroxylapatit, $3\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Me}(\text{OH})_2$.

Die Ausfällung von Eisen III-phosphat ohne Verunreinigung durch Hydroxyd ist nur bei stark saurer Reaktion und höherer Phosphorsäure-Konzentration möglich.

53. Hans Spandau und Walter Groß: Zur Molekulargewichts-Bestimmung organischer Stoffe durch Dialyse.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 28. Januar 1941.)

1. Einleitung.

In zahlreichen Arbeiten haben H. Brintzinger und Mitarbeiter¹⁾ sich mit der Frage beschäftigt, Teilchengewichte von in wässriger Lösung vorliegenden Stoffen aus ihrem Verhalten beim Vorgang der Dialyse zu bestimmen. Bei der Dialyse, d. h. bei der Wanderung eines gelösten Stoffes aus seiner Lösung durch die Poren einer permeablen Membran hindurch in das reine Lösungsmittel, die auf Grund des herrschenden Konzentrationsgefälles erfolgt, läßt sich eine für den gelösten Stoff charakteristische Größe, der

¹⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **26**, 888 [1904].

¹⁷⁾ Zur röntgenographischen Untersuchung der Schwermetallphosphate wurden Debye-Scherrer-Diagramme aufgenommen, deren Auswertung jedoch wegen Einberufung des Verfassers zum Kriegsdienst nicht erfolgen konnte. Hrn. Prof. Dr. Tiede sei für die Bereitstellung einer Aufnahmeapparatur bestens gedankt.

¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **168**, 145 [1927]; **172**, 426 [1928]; **184**, 97 [1929]; **196**, 33 [1931]; **232**, 415 [1937] und weitere, meist in der Ztschr. anorgan. allgem. Chem. veröffentlichte Arbeiten.

Dialysekoeffizient, bestimmen. Dieser Dialysekoeffizient λ , der ein Maß für die Wanderungs-Geschwindigkeit des gelösten Stoffes ist, kann mit Hilfe der folgenden Gleichung²⁾ berechnet werden:

$$\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}, \quad (1)$$

wenn man die zeitliche Konzentrations-Änderung der Lösung, d. h. die Konzentrationen c_0 und c_t , zu zwei bestimmten, durch die Zeit t unterschiedenen Zeitpunkten während der Dialyse, etwa die Anfangs- und Endkonzentrationen, kennt.

Der numerische Wert des Dialysekoeffizienten ist einerseits von gewissen apparativen Größen abhängig und steht andererseits in Beziehung zu dem Teilchengewicht des dialysierenden Stoffes. Bei Einhaltung konstanter Versuchsbedingungen (gleiche Apparatur, gleiche Membran, gleiche Flüssigkeitsvolumina und gleiche Temperatur der Lösungen) ist also λ lediglich eine Funktion der Molekülgröße. Demgemäß kann unter solchen Bedingungen bei Kenntnis dieser Funktion der gemessene Dialysekoeffizient zur Berechnung von Teilchengewichten benutzt werden. Für die Abhängigkeit des Dialysekoeffizienten vom Teilchengewicht M hat H. Brintzinger folgende Beziehung angegeben: $\lambda / \sqrt{M} = K = \text{konst.}$, eine Gleichung, die in Analogie zu der für die freie Diffusion gültigen Rieckeschen Beziehung $D / \sqrt{M} = \text{konst.}$ (D = Diffusionskoeffizient) aufgestellt ist. Die Konstante K wird von den apparativen Größen, insbesondere von den Eigenschaften der benutzten Dialysier-Membran, bestimmt. Wenn ihr zahlenmäßiger Wert für eine gegebene Versuchsanordnung einmal bekannt ist, so kann das Molekulargewicht M einer Substanz aus ihr und dem gemessenen Dialysekoeffizienten λ ohne weiteres berechnet werden.

Die erforderliche Apparatur und die Versuchsdurchführung sind denkbar einfach, die Dauer eines Dialyse-Versuches verhältnismäßig kurz; wenn ein schnell ausführbares analytisches Verfahren zur Konzentrations-Bestimmung möglich ist (Titration, interferometrische, polarimetrische, colorimetrische u. ä. Verfahren), so kann ein Dialysekoeffizient in 2–3 Std. ermittelt werden. Als weiterer Vorteil der Dialysenmethode sei erwähnt, daß man sehr verdünnte Lösungen (0.01 molar und noch darunter) mit der gleichen Genauigkeit untersuchen kann wie konzentriertere, also solche Lösungen, die nach dem kryoskopischen oder ebullioskopischen Verfahren nicht mehr zur Untersuchung gelangen können, da hier die zu messenden Effekte zu klein sind. Diese Tatsache ist von Bedeutung, erstens wenn das Molekulargewicht von sehr wenig löslichen Stoffen bestimmt werden soll, und zweitens, wenn man den Verteilungszustand eines gelösten Stoffes in Abhängigkeit von seiner Eigenkonzentration über einen weiten Konzentrationsbereich feststellen will.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Dialysenmethode ein sehr zweckmäßiges Verfahren zur Molekulargewichts-Bestimmung gelöster Substanzen darstellt, vorausgesetzt, daß ihre Ergebnisse genügend zuverlässig sind, d. h., daß die Beziehung zwischen Teilchengewicht und Dialysekoeffizient die

²⁾ Die angeführte Formel hat nur dann Gültigkeit, wenn das Volumenverhältnis des Lösungsmittels zur Lösung sehr groß ist, so daß während der Dialyse die Konzentration des dialysierenden Stoffes in dem Lösungsmittel nicht merklich zunimmt und daher gegenüber der Konzentration der Lösung zu vernachlässigen ist.

angegebene Form hat. Die Gültigkeit der Gleichung $\lambda \cdot \sqrt{M} = K$ ist von H. Brintzinger und W. Brintzinger³⁾ durch Dialyse-Versuche an einfachen organischen Nichtelektrolyten verschiedenen Molekulargewichts (Alkoholen und Zuckern) für verschiedene Membranen geprüft worden. Sie sind zu dem Ergebnis gekommen, daß das für präparative Zwecke häufig verwendete „Pergamentpapier zur Dialyse“ der Firma Schleicher und Schüll den zu stellenden Anforderungen nicht genügt, da nämlich das Produkt aus dem Dialysekoeffizienten und der Wurzel aus dem Molekulargewicht keinen konstanten Wert annimmt, sondern offenbar noch vom Molekulargewicht abhängig ist. Bei Benutzung gewisser Cellophan-Membranen⁴⁾ finden sie dagegen eine gute Übereinstimmung der K-Werte, die vom Molekulargewicht im untersuchten Bereich $M = 46$ (Äthylalkohol) bis $M = 504$ (Raffinose) unabhängig sind. Demgemäß hat H. Brintzinger auch diese Cellophan-Membranen — und später auch Membranen aus Cuprophan⁵⁾ — als Dialysier-Membranen empfohlen und sie selbst in zahlreichen Arbeiten zur Molekulargewichts-Bestimmung benutzt. Bei den weiteren Arbeiten von H. Brintzinger und Mitarbeitern sind dann fast ausschließlich anorganische Stoffe untersucht worden.

Später hat F. Klages⁶⁾ bei der Bestimmung der Molekülgroße methylierter Oligosaccharide die Dialysenmethode vergleichsweise herangezogen, ist bei ihrer Anwendung aber auf grundsätzliche Schwierigkeiten gestoßen. Im Rahmen der genannten Arbeit hat F. Klages die Dialysekoeffizienten einiger Alkohole, Zucker und Methylzucker unter Benutzung von Dialysier-Membranen aus Cellophan gemessen und dabei beobachtet, daß das von Brintzinger aufgestellte Gesetz: $\lambda \cdot \sqrt{M} = \text{konst.}$ keineswegs erfüllt war. Er findet, daß das Produkt aus dem Dialysekoeffizienten und der Wurzel aus dem Molekulargewicht mit steigendem Molekulargewicht des betreffenden Stoffes stetig absinkt, daß das Cellophan sich also ebenso verhält wie das von Brintzinger untersuchte Pergamentpapier. Klages benutzt statt der Formel $\lambda \cdot \sqrt{M} = \text{konstant}$ die Gleichung $\lambda \cdot M = \text{konstant}$, eine Beziehung, die nach seinen Messungen allerdings nur für Methylzucker über den Molekulargewichtsbereich $M = 236$ bis $M = 658$ angenähert gültig ist.

Die Tatsache, daß einige Ionengewichts-Bestimmungen nach dem Verfahren der freien Diffusion und nach der Dialysenmethode bei Verwendung von Cellophan- und Cuprophan-Membranen zu verschiedenen Ergebnissen geführt haben, haben G. Jander und H. Spandau⁷⁾ veranlaßt, in einer umfangreichen Untersuchung die Frage zu prüfen, unter welchen Bedingungen die Ergebnisse der Dialysenmethode zuverlässig sind, welche Anforderungen an die Dialysier-Membranen zu stellen sind und welche Membran demgemäß zweckmäßig zu verwenden ist. Zur Klärung dieser Fragen wurden Diffusions- und Dialysemessungen — letztere unter Verwendung verschiedener Membransorten — an den gleichen Stoffen und unter denselben Versuchsbedingungen parallel durchgeführt. Dabei wurden Ionen verschiedenster Teilchengröße, Chlor-Ionen, Mono- und Hexawolframat-Ionen, Chromat- und Bichromat-Ionen,

³⁾ Ztschr. anorg. allgem. Chem. **196**, 33 [1931].

⁴⁾ Cellophan Qual. 300, Hersteller Kalle u. Co., Wiesbaden-Biebrich.

⁵⁾ Cuprophan 15 von der Firma Bemberg, Wuppertal.

⁶⁾ A. **520**, 71 [1935].

⁷⁾ Ztschr. physik. Chem. [A] **185**, 325 [1939]; [A] **187**, 13 [1940].

Di- und Pentavanadat-Ionen und Humat-Ionen, untersucht und hinsichtlich ihrer Wanderungs-Geschwindigkeit bei der freien Diffusion und der Dialyse miteinander verglichen. Für alle untersuchten Stoffe ergab sich eine strenge Proportionalität zwischen Diffusions- und Dialysekoeffizienten nur dann, wenn als Dialysier-Membran Cella-Filter⁸⁾ verwendet wurden, während bei Verwendung von Dialysier-Membranen aus Cellophane oder Cuprophan das Verhältnis λ/D mit wachsendem Ionengewicht stark abnahm. Aus diesen Meß-Ergebnissen zogen G. Jander und H. Spandau die Folgerung, daß entsprechend der Rieckeschen Beziehung $\sqrt{M} = \text{konst.}$ das Gesetz $\lambda \cdot \sqrt{M} = \text{konst.}$ nur erfüllt ist, wenn die Dialysekoeffizienten mit Cella-Filtren bestimmt sind, nicht aber, wenn diese unter Benutzung von Cellophane- und Cuprophan-Membranen gemessen sind. Es wurde daher empfohlen, bei Dialyseversuchen zur Teilchengewichts-Bestimmung Cella-Filter an Stelle der von Brintzinger benutzten Membranen aus Cellophane und Cuprophan zu verwenden.

Der wesentliche Unterschied der Cella-Filter gegenüber Cellophane und Cuprophan liegt in der verschiedenen Porenweite dieser drei, aus Cellulose bestehenden Capillar-Systeme: der mittlere Porenradius der Cella-Filter ist etwa 25-mal so groß wie derjenige der Cellophane- und Cuprophan-Membranen (Cella-Filter etwa 500 Å, Cellophane- und Cuprophan 20 Å). Dieser Unterschied im Aufbau der Capillar-Systeme macht nach Jander und Spandau auch ihr verschiedenartiges Verhalten bei der Dialyse verständlich: Bei den engporigen Cellophane- und Cuprophan-Membranen werden die dialysierenden Substanzen mit steigender Molekülgröße in wachsendem Maße in ihrer Dialysier-Geschwindigkeit behindert. Wegen der größeren Porenweite tritt eine derartige Behinderung bei den Cella-Filtren im untersuchten Bereich der Molekülgröße, d. h. bis zu einem Teilchengewicht von 5000 (Humussäure), nicht auf.

Die Unbrauchbarkeit der Cuprophan- und Cellophane-Membranen einerseits und die gute Verwendbarkeit der Cella-Filter andererseits ist von Jander und Spandau durch Vergleich analoger Diffusions- und Dialyse-Messungen bewiesen worden. Diese Beweisführung, die sich also auf die Ergebnisse der Diffusionsversuche stützt, ist kürzlich von H. Brintzinger⁹⁾ insofern angegriffen und als unzureichend hingestellt worden, als er die Zuverlässigkeit der Diffusionsmethode und der mit ihr erhaltenen Ergebnisse anzweifelt. Wir halten zwar die Behauptung über die Unzuverlässigkeit der Diffusionsmethode für unzutreffend, da dieses Verfahren zur Molekular- und Ionengewichts-Bestimmung bereits seit langen Jahren in zahlreichen Arbeiten verschiedenster Autoren¹⁰⁾ mit bestem Erfolg benutzt worden ist. Trotzdem hielten wir es aber im Interesse unserer weiteren, mit Hilfe der Dialysen-

⁸⁾ Cella-Filter „100 sec“, hergestellt von der Membranfilter-Gesellschaft, Göttingen.

⁹⁾ Ztschr. physik. Chem. [A] **187**, 317 [1940].

¹⁰⁾ J. D. R. Scheffer, Ztschr. physik. Chem. **2**, 390 [1888]; S. Arrhenius, Ztschr. physik. Chem. **10**, 57 [1892]; W. Kawalki, Ann. Physik [N. F.] **59**, 637 [1896]; C. Hüfner, Ann. Physik [N. F.] **60**, 134 [1897]; H. Euler, Ann. Physik [N. F.] **63**, 273 [1897]; J. Thovert, Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 1197 [1901]; **134**, 594 [1902]; **135**, 579 [1902]; Ann. Physique [9] **2**, 369 [1914]; L. W. Öholm, Ztschr. physik. Chem. **50**, 309 [1905]; **70**, 378 [1910]; R. O. Herzog, Biochem. Ztschr. **11**, 172 [1908]; G. Jander u. Mitarb., Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **144**, 225 [1925]; **158**, 321 [1926]; **162**, 141 [1927]; **180**, 129 [1929]; **193**, 1 [1930]; Ztschr. physik. Chem. [A] **149**, 97 [1930]; Kolloid-chem. Beih. **41**, 1 [1934]; **41**, 297 [1935]; **43**, 295 [1936].

methode zurzeit durchgeführten Untersuchungen für zweckmäßig, die Ergebnisse von Jander und Spandau ohne Bezugnahme auf die Diffusionsmethode zu bestätigen. Zu diesem Zweck haben wir Dialyse-Versuche an organischen, wasserlöslichen Nichtelektrolyten durchgeführt. Bei diesen Substanzen ist ja ihr in verdünnten wäßrigen Lösungen vorliegendes Teilchengewicht im allgemeinen bekannt, und man kann daher die Beziehung zwischen Dialysekoeffizient und Molekulargewicht feststellen, ohne dabei auf Ergebnisse von Diffusions-Messungen zurückgreifen zu müssen. Über diese Dialyse-Versuche an einfachen Alkoholen, Zuckern und Glykosiden soll im folgenden berichtet werden. Sie wurden mit Hilfe der 3 genannten Membran-Arten — Cellophane 300, Cuprophan 15 und Cella-Filter 100 sec. — durchgeführt.

2. Apparatur und Versuchsdurchführung.

Der Aufbau der verwendeten Apparatur und die Versuchsdurchführung entsprach im großen und ganzen den Angaben von H. Brintzinger¹¹⁾. In einer Glaswanne befand sich das reine Lösungsmittel, 13 l dest. Wasser, das auf einer Temperatur von $18 \pm 0.1^\circ$ konstant gehalten wurde. Das Dialysiergefäß war eine zylindrische Röhre, über deren unteren plangeschliffenen Rand die permeable Membran gespannt war. Das untere Ende des Dialysiergefäßes tauchte in die Außen-Lösung so weit ein, daß die Flüssigkeitsspiegel des Lösungsmittels und der im Dialysiergefäß befindlichen Lösung die gleiche Höhe hatten. Bei dieser Anordnung ist der hydrostatische Druck auf beiden Seiten der Membran gleich groß, und es treten keine Filtrationseffekte während der Dialyse auf. Der Querschnitt des Dialysiergefäßes und somit auch die wirksame Oberfläche der Membran hatten eine Größe von 45 qcm. Das Volumen der zu dialysierenden Lösung betrug während der Hauptdialyse 45 ccm. Spezif. Oberfläche F = 1. Die Volumina der Innen- und Außen-Lösung standen im Verhältnis 1:290, so daß die Konzentration der Außen-Lösung an der dialysierenden Substanz während der ganzen Dialyse im Vergleich zu derjenigen der Innen-Lösung verschwindend klein blieb und somit die Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichung (1) gegeben war. Die Tourenzahl des Rührers in der Lösung wurde auf 200 U/Min., die des Rührers im Außenwasser auf 300 U/Min. konstant gehalten. Die Konzentration der Lösung war zu Beginn der Dialyse 0.01 molar oder noch geringer, falls der zu dialysierende Stoff eine geringere Löslichkeit besaß; infolge der äußerst kleinen Konzentrationen war eine Überlagerung des Dialysenvorganges durch Osmose ausgeschlossen.

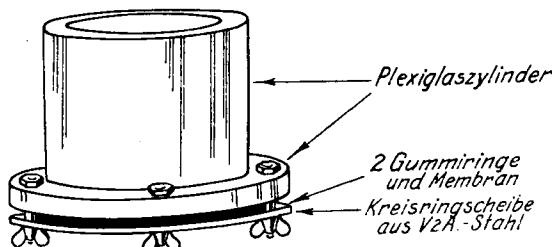
Die Dauer der Hauptdialyse lag zwischen 1 und 6 Std. und richtete sich nach der jeweiligen Dialysier-Geschwindigkeit, d. h. nach der Durchlässigkeit der Membran und der Molekülgröße; sie wurde so gewählt, daß die Konzentration der Lösung am Ende der Dialyse etwa auf die Hälfte bis zwei Dritteln ihres Anfangswertes abgesunken war. Entsprechend wurde die Dauer der Vordialyse, die zur Einspielung der Membran erforderlich ist, zwischen 15 und 60 Min. variiert. Die Konzentrations-Bestimmung am Ende der Vordialyse und am Ende der Hauptdialyse erfolgte interferometrisch, wobei jeweils 5 ccm der Lösung auspipettiert wurden. Zu Beginn des Dialyse-Versuches wurden 50 ccm in das Dialysiergefäß eingefüllt, so daß nach Ent-

¹¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 232, 415 [1937].

nahme der ersten 5 ccm das Volumen der Innen-Lösung während der Hauptdialyse 45 ccm betrug.

Das Befestigen der Membran am Dialysiergefäß geschah bei Cellophan und Cuprophan in der von Brintzinger angegebenen Weise¹¹⁾. Für die Cella-Filter, die wegen ihrer geringeren Festigkeit nicht analog aufgespannt werden können, fand ein besonderes Dialysiergefäß Verwendung, das in Anlehnung an die bei Filtrationen mit Membranfiltern üblichen Apparate konstruiert war. Abbild. 1 zeigt den wesentlichen Teil des Dialysiergefäßes.

Das Dialysiergefäß ist ein Zylinder aus Plexiglas, dessen unteres Ende an der Außenseite eine 1 cm breite und 1 cm hohe ringförmige Verdickung besitzt. Auf dieser Ver-



Abbild. 1. Dialysiergefäß für Cella-Filter.

dickung liegen übereinander 2 dünne Gummiringe, wie man sie bei den Membranfilter-Apparaturen verwendet, deren innere Durchmesser die gleiche Größe wie der innere Durchmesser des Plexiglas-Zylinders haben. Zwischen die beiden Gummiringe legt man das Cella-Filter. Den Abschluß bildet eine 2 mm dicke kreisringförmige Scheibe aus V2A-Stahl, deren innerer Durchmesser ebenfalls wieder mit demjenigen des Dialysiergefäßes übereinstimmt. Vier durch entsprechende Bohrungen in der Metallscheibe und dem verdickten Ende des Zylinders führende Schrauben dienen dazu, die Membran so fest einzuspannen, daß keine Flüssigkeit aus dem Dialysiergefäß ausfließen kann.

Eine andere, apparativ einfachere Art der Befestigung von Cella-Filtern am Dialysiergefäß ist von G. Jander und H. Spandau¹²⁾ beschrieben, sie hat aber gegenüber den hier mitgeteilten Verfahren den Nachteil, daß die Membran beim Aufspannen und auch bei der Benutzung leichter beschädigt werden kann.

3. Vergleichende Dialyse-Messungen mit Cella-Filtern, Cellophan- und Cuprophan-Membranen.

Der Vergleich der Dialyse-Ergebnisse mit den 3 verschiedenen Membran-Arten erstreckte sich auf 7 Stoffe, deren Mol.-Gew. zwischen 46 und 584 lag. Es waren dies: Äthylalkohol, Butylalkohol, Erythrit, Galaktose, Rohrzucker, Raffinose und g-Strophantin. Ihre Dialysekoeffizienten wurden mit jeder der Membranen in mindestens 3 parallel durchgeführten Versuchen bestimmt. Die Einzelwerte der Parallelversuche wichen von dem aus ihnen berechneten Mittelwert um höchstens $\pm 3\%$ ab. Bei der Cellophan- und der Cuprophan-Membran wurden alle in den Tafeln 1 und 2 angeführten Werte mit derselben Membran gemessen, während bei den Dialysen mit Cella-Filtern zwei Filter mit den gleichen Membran-Eigenschaften, bezeichnet als I und II,

¹²⁾ Ztschr. physik. Chem. [A] 187, 24 [1940].

zur Untersuchung gelangten. Die für die einzelnen Substanzen und die verschiedenen Membranen gefundenen Dialysekoeffizienten (Mittelwerte) und die daraus errechneten Produkte $\lambda \cdot \sqrt{M}$ sind in den Tafeln 1 bis 3 zusammengestellt.

Tafel 1.

Dialyse-Messungen mit „Cellophane 300“.

Vers. Nr.	Dialysierter Stoff	Formel	Molekulargew. M	Dialysekoeffizient λ	$\lambda \cdot \sqrt{M}$
1—4	Äthylalkohol	C ₂ H ₅ .OH	46.05	0.571	3.88
5—7	Butylalkohol	C ₄ H ₉ .OH	74.08	0.374	3.22
8—11	Erythrit	C ₄ H ₈ (OH) ₄	122.08	0.264	2.91
12—19	Galaktose	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.1	0.200	2.68
20—23	Rohrzucker	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342.2	0.119	2.20
24—26	Raffinose	C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆	504.3	0.0785	1.76
27—29	g-Strophantin	C ₂₉ H ₄₄ O ₁₂	584	0.0661	1.60

Tafel 2.

Dialyse-Messungen mit „Cuprophan 15“.

Vers. Nr.	Dialysierter Stoff	Molekulargewicht M	Dialysekoeffizient λ	$\lambda \cdot \sqrt{M}$
30—33	Äthylalkohol	46.05	1.505	10.19
34—37	Butylalkohol	74.08	1.147	10.10
38—40	Erythrit	122.08	0.910	10.06
41—44	Galaktose	180.1	0.685	9.20
45—47	Rohrzucker	342.2	0.460	8.50
48—51	Raffinose	504.3	0.321	7.21

Tafel 3.

Dialyse-Messungen mit „Cella-Filtern 100 sec“.

Versuchs- Nr.	Dialysierter Stoff	Membran	Dialyse- koeffizient λ	$\lambda \cdot \sqrt{M}$	Abweichung vom Mittelwert
52—56	Äthylalkohol	II	0.915	6.21	—0.64 %
57—62	Butylalkohol	II	0.719	6.19	—0.96 %
63—65	Erythrit	II	0.567	6.21	—0.64 %
66—72	Galaktose	I	0.477	6.40	—1.39 %
73—77	Rohrzucker	I	0.352	6.52	+0.46 %
78—84	Raffinose	I	0.291	6.54	+0.77 %
85—87	Raffinose	II	0.277	6.23	—0.32 %
88—91	g-Strophantin	II	0.265	6.41	+2.56 %

Mittelwert $\lambda \cdot \sqrt{M}$ für Membran I 6.49Mittelwert $\lambda \cdot \sqrt{M}$ für Membran II 6.25

Aus unseren in den Tafeln 1 bis 3 aufgeführten Messungen ergibt sich folgendes:

1) Bei der Cellophan-Membran vermindert sich die Dialyse-Geschwindigkeit der einzelnen organischen Substanzen mit steigender Molekülgröße nicht so, daß für den Wert $K = \lambda \cdot \sqrt{M}$ eine Konstante entsteht; vielmehr nimmt das Produkt $\lambda \cdot \sqrt{M}$ mit wachsendem Teilchengewicht kontinuierlich ab (Spalte 6 der Tafel 1). Damit werden die Beobachtungen von F. Klages qualitativ bestätigt. Der Unterschied in den K-Werten für Äthylalkohol und Raffinose beträgt z. B. über 50%, bezogen auf den K-Wert des Äthylalkohols $K = 3.88$. Wollte man nun aus dem bekannten K-Wert für Äthylalkohol das Mol.-Gew. der Raffinose nach der Gleichung:

$$M_{\text{Raffinose}} = \left[\frac{K_{\text{Äthylalkohol}}}{K_{\text{Raffinose}}} \right]^2$$

ausrechnen, so käme man auf den völlig falschen Wert 2442.

Selbst schon bei den organischen Substanzen, die verhältnismäßig kleine Molekulargewichte besitzen und deren Molekulargewichts-Differenz wesentlich geringer als in dem betrachteten Beispiel ist, ergeben sich ähnliche Verhältnisse. Errechnet man aus dem bekannten K-Wert für Äthylalkohol das Mol.-Gew. für Butylalkohol in der üblichen Weise, so ergibt sich der falsche Wert von 107.5, der gegenüber dem wahren Mol.-Gew. des Butylalkohols ($M = 74.08$) einen Fehler von +45.1% aufweist.

Diese Rechnungen zeigen besonders deutlich, daß Cellophan als Dialysier-Membran zum Zwecke der Molekulargewichts-Bestimmung völlig unbrauchbar ist.

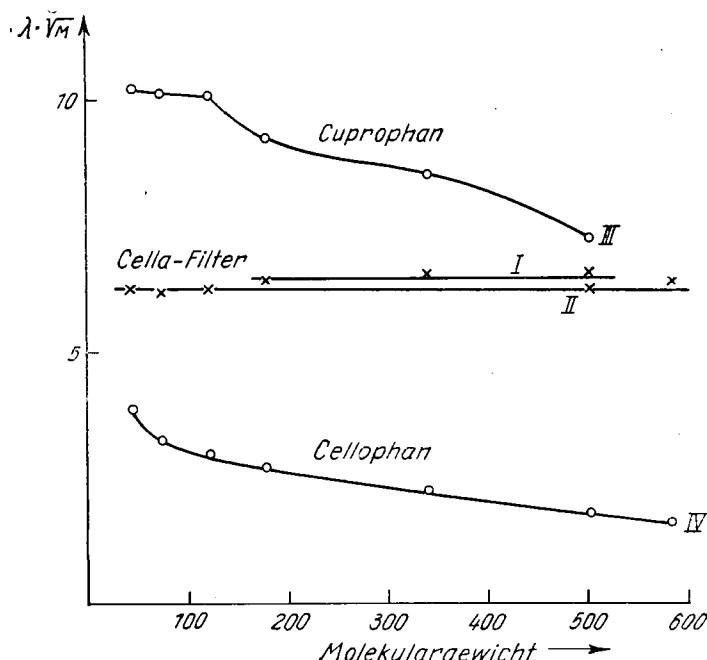
2) Die Cuprophan-Membran zeigt ein ähnliches Verhalten wie Cellophan 300. Bis herauf zum Mol.-Gew. des Erythrins ($M = 122$) ist zwar das Produkt aus dem Dialysekoeffizienten und der Wurzel aus dem Mol.-Gew. als praktisch konstant zu bezeichnen ($K = 10.1$). Bei den höheren Molekulargewichten (Galaktose, Rohrzucker und Raffinose) zeigen sich jedoch die gleichen Schwächen, die bei der Cellophan-Membran zutage treten. Der K-Wert nimmt auch hier mit steigendem Mol.-Gew. kontinuierlich ab. Somit ist Cuprophan — ebenso wie Cellophan — als Dialysier-Membran zur Ermittlung des Mol.-Gew. nicht geeignet, jedenfalls in den Fällen nicht, bei denen die Teilchengewichte den Wert von 122 übersteigen.

3) Bei jedem der beiden Cell-a-Filter ist das Produkt $\lambda \cdot \sqrt{M}$ für alle untersuchten Substanzen praktisch konstant. Es läßt sich somit für jedes Cell-a-Filter ein Mittelwert für $K = \lambda \cdot \sqrt{M}$ angeben, nämlich $K = 6.49$ für Membran I und $K = 6.25$ für Membran II. Die Abweichungen der einzelnen Produkte $\lambda \cdot \sqrt{M}$ vom Mittelwert der verwendeten Membran betragen maxima nur $\pm 2.6\%$, liegen also durchaus innerhalb der Fehlergrenzen der Dialysenmethode. Daß die K-Werte für die beiden Membranen so dicht beieinander liegen, ist unseres Erachtens kein Zufall, denn wir haben auch schon bei unseren früheren Dialyseversuchen mit Cell-a-Filtern stets die Beobachtung gemacht, daß sich die einzelnen Cell-a-Filter „100 sec“ hinsichtlich ihrer Durchlässigkeit nur minimal unterscheiden.

Aus der Konstanz der K-Werte folgt, daß die Cell-a-Filter im Gegensatz zu den Cellophan- und Cuprophan-Membranen als Dialysier-Membranen zur

Mol.-Gew.-Bestimmung sehr geeignet sind. Um diese Feststellung noch mit einigen praktischen Beispielen zu belegen und um den großen Unterschied zwischen den Cella-Filters einerseits und den Cellophan-Membranen andererseits besonders herauszustellen, seien die gleichen Rechnungen wie oben durchgeführt. Aus dem K-Wert für Äthylalkohol errechnet man für Butylalkohol ein Mol.-Gew. von 74.6, das von dem richtigen Wert nur um +0.68% abweicht. Ganz entsprechend ergibt sich für Raffinose ein Mol.-Gew. von 502.1, ein Wert, der gegenüber dem wahren nur die geringe Abweichung von -0.41% zeigt.

Das verschiedenartige Verhalten der 3 Membran-Arten erkennt man besonders gut an Hand der Abbild. 2, in der das Produkt $\lambda \cdot \sqrt{M}$ in Abhängigkeit vom Mol.-Gew. für alle 4 untersuchten Membranen graphisch dargestellt ist. Allein für die Cella-Filter werden über den ganzen Bereich der Molekülgroßen zur Abszisse parallele Geraden erhalten. Die Kurve für die Cuprophan-Membran zeigt nur bis zum Mol.-Gew. 122 einen waagerechten Verlauf, woran sich ein mit steigendem Mol.-Gew. steil abfallendes Kurvenstück anschließt. Für die Cellophan-Membran sinkt die Kurve von Anfang an deutlich ab.



Abbild. 2. $\lambda \cdot \sqrt{M}$ in Abhängigkeit von M bei Cella-Filter (I, II), Cuprophan (III) und Cellophan (IV).

Zusammenfassend stellen wir fest, daß von den 3 untersuchten Membran-Arten nur die Cella-Filter für die Mol.-Gew.-Bestimmung mit Hilfe der Dialysenmethode mit Erfolg benutzt werden können und daß allein bei den Cella-Filtern aus den gemessenen Dialysekoeffizienten nach der Formel:

$\lambda_1 \cdot \sqrt{M_1} = \lambda_2 \cdot \sqrt{M_2} = K$ brauchbare Molekulargewichte zu berechnen sind. Somit haben sich die Ergebnisse von G. Jander und H. Spandau, die durch Vergleich von Diffusions- und Dialyse-Messungen erhalten waren, vollauf bestätigt.

Zum Schluß sei noch die Frage geprüft, ob für unsere Membranen aus Cellophan und Cuprophan die von F. Klages⁹⁾ aufgestellte Beziehung: $\lambda \cdot M = \text{konst.}$ innerhalb eines bestimmten Bereiches der Molekülgröße Gültigkeit besitzt. Zu diesem Zweck haben wir aus den in den Tafeln 1 und 2 aufgeführten Dialysekoeffizienten die Produkte $\lambda \cdot M$ berechnet und in der Tafel 4 zusammengestellt.

Tafel 4.

Das Produkt $\lambda \cdot M$ für Cellophan und Cuprophan.

Dialysierter Stoff	Molekulargewicht M	$\lambda \cdot M$ (für Cellophan)	$\lambda \cdot M$ (für Cuprophan)
Äthylalkohol	46.05	26.3	69.3
Butylalkohol	74.08	27.7	87.0
Erythrit	122.08	32.2	111
Galaktose	180.1	36.0	123
Rohrzucker	342.2	40.7	157
Raffinose	504.3	39.6	162
g-Strophantin	584	38.6	

Für Cuprophan läßt sich auf Grund unserer Messungen kaum ein Bereich der Molekülgröße angeben, innerhalb welches $\lambda \cdot M$ konstant ist. Bei Cellophan stimmen die Produkte $\lambda \cdot M$ für Rohrzucker, Raffinose und Strophantin überein, während die Werte für die niedriger-molekularen Stoffe von jenen und auch unter sich sehr verschieden sind. Die Beziehung $\lambda \cdot M = \text{konst.}$, die Klages für Cellophan und für den Molekülgrößen-Bereich 236 bis 658 gefunden hat, findet also durch unsere Messungen ihre Bestätigung. Sie entbehrt indessen jeder theoretischen Grundlage und hat wohl kaum eine praktische Bedeutung, da sie — im Gegensatz zu der für Cella-Filter gültigen, theoretisch begründeten Gleichung $\lambda \cdot \sqrt{M} = \text{konst.}$ — nur für ein schmales Gebiet der Teilchengewichte gilt.

Im Hinblick auf die Anwendung der Dialysenmethode sei noch auf eine wichtige Frage eingegangen, nämlich auf den Einfluß der Konzentration des gelösten Stoffes auf den Dialysekoeffizienten. Die bei manchen Stoffen beobachtete Abhängigkeit des Mol.-Gew. und damit auch des Dialysekoeffizienten von der Eigenkonzentration wollen wir hier unberücksichtigt lassen und uns nur mit den durch die zunehmende Konzentration bedingten Zähigkeitsänderungen und osmotischen Effekten kurz beschäftigen. Die Gleichung $\lambda \cdot \sqrt{M} = \text{konst.}$ (bei Cella-Filtern) darf nur dann zur Berechnung von M benutzt werden, wenn der gelöste Stoff in genügend großer Verdünnung vorliegt. Ist die Konzentration dagegen so groß, daß die Zähigkeit der Lösung von derjenigen des Wassers verschieden ist, so gilt die Gleichung: $\lambda \cdot z \cdot \sqrt{M} = \text{konst.}$, in der z

die relative Zähigkeit der Lösung bedeutet¹³⁾). Ferner ist zu beachten, daß mit steigender Konzentration die Osmose den eigentlichen Dialysevorgang überlagern und stören kann¹⁴⁾.

4. Dialyse-Messungen an Digitalin und Digitonin.

Nachdem wir festgestellt hatten, daß die Cella-Filter als Dialysier-Membranen zur Mol.-Gew.-Bestimmung organischer wasserlöslicher Nicht-elektrolyte bis heraus zum Mol.-Gew. des g-Strophantins ($M = 584$) sehr geeignet sind, wollten wir ihre Brauchbarkeit auch noch für organische Substanzen mit höherem Mol.-Gew. prüfen. Zu diesem Zweck wurden Dialyse-Versuche an Digitalin ($C_{36}H_{56}O_{14}$; $M = 712$) und Digitonin ($C_{55}H_{90}O_{29}$; $M = 1214$) durchgeführt. Diese Glykoside sind zwar in Wasser nur sehr wenig löslich; trotzdem reichte aber die Löslichkeit aus, um ihre Dialysekoeffizienten mit derselben Genauigkeit wie die der Alkohole und Zucker zu bestimmen. Es gelangten etwa 0.001-mol. Lösungen zur Untersuchung.

Obgleich nun für die Dialyse-Messungen dasselbe Cella-Filter (II) wie für die anderen Stoffe verwendet wurde, zeigte sich bei beiden Verbindungen eine auffallend große Abweichung des K-Wertes von den bei den anderen Verbindungen gefundenen. Für Digitalin wurde $K = 4.48$ und für Digitonin $K = 4.59$ berechnet, gegenüber 6.25, dem Mittelwert für das Cella-Filter II. Die Möglichkeit, daß sich die Membran verändert hätte und jetzt eine andere Durchlaß-Geschwindigkeit besäße, ist dadurch ausgeschaltet, daß anschließend an die Dialysen des Digitalins und Digitonins nochmals die Dialysekoeffizienten einiger der niedriger-molekularen Stoffe gemessen wurden, die wieder die alten, in Tafel 3 angeführten Werte ergaben.

Auch die Erklärung, daß sich infolge der höheren Mol.-Gew. des Digitalins und Digitonins eine Behinderung der Dialysier-Geschwindigkeit durch die Membran — wie beim Cellophan und Cuprophan — bemerkbar macht, ist als unbegründet zurückzuweisen. Eine derartig große Abnahme des K-Wertes von 6.41 (Strophantin, $M = 584$) auf 4.48 (Digitalin, $M = 712$), d. h. um über 30%, ist bei dem geringen Mol.-Gew.-Unterschied von 130 kaum denkbar. Aber selbst, wenn man diese Möglichkeit einmal annehmen wollte, so dürfte diese Abnahme des K-Wertes nicht beim Digitalin haltmachen, sondern müßte auch weiter beim Übergang vom Digitalin ($M = 712$) zum Digitonin ($M = 1214$) festzustellen sein. In Wirklichkeit ist jedoch der K-Wert des Digitonins nicht kleiner, sondern etwas größer als derjenige des Digitalins. Zudem liegen Dialyse-Messungen der Humussäure vor, die ergeben haben, daß das Humat-Ion trotz des Ionengewichtes von 5000 noch unbehindert durch die Cella-Filter wandert. Wenn aber ein Stoff mit einem Teilchengewicht von 5000 noch keine Behinderung der Dialysier-Geschwindigkeit erleidet, so muß erst recht für Digitalin und Digitonin eine solche Behinderung ausgeschlossen werden.

Bei der Ausrechnung der K-Werte lagen die in der Literatur¹⁵⁾ angegebenen Molekulargewichte zugrunde. Überraschenderweise erhält man jedoch

¹³⁾ G. Jander u. H. Spandau, Ztschr. physik. Chem. [A] 187, 16 [1940].

¹⁴⁾ W. Rathje, B. 71, 881 [1938]; G. Jander u. H. Spandau, Ztschr. physik. Chem. [A] 185, 343 [1939].

¹⁵⁾ Vergl. Richter-Anschütz, Chemie d. Kohlenstoffverbindungen II, 1 [Leipzig 1935], S. 521 u. 524.

bei Zugrundelegung des doppelten Mol.-Gew. bei beiden Substanzen K-Werte, die mit dem für die Alkohole und Zucker erhaltenen Mittelwert 6.25 praktisch übereinstimmen, wie die folgende Übersicht zeigt:

Dialysierter Stoff	Mol.-Gew. M	Dialyse- koeffizient λ	$\lambda \cdot \sqrt{M}$	$\lambda \cdot \sqrt{2M}$
Digitalin	712	0.168	4.48	6.33
Digitonin	1214	0.129	4.59	6.38
Mittelwert der Membran II für K: 6.25				

Wir halten daher die Annahme für sehr wahrscheinlich, daß das Teilchengewicht des Digitalins und Digitonins in verd. wäßr. Lösungen das doppelte des aus ihrer Formel zu berechnenden Mol.-Gew. beträgt. In diesem Zusammenhang sei auch erwähnt, daß schon H. Kiliani¹⁶⁾ bei der Mol.-Gew.-Bestimmung von Digitalin in Eisessig den Wert 1123 statt 712, also einen fast doppelt so hohen Wert, gefunden hat.

Die Frage, ob die Doppelmoleküle des Digitalins und Digitonins mit wachsender Verdünnung zu Einzelmolekülen aufgespalten werden, d. h. ob man bei geringer konzentrierten Lösungen das aus der Formel sich ergebende Teilchengewicht findet, konnte leider nicht untersucht werden, da die Genauigkeit des Analysenverfahrens für wesentlich verdünntere Lösungen nicht mehr ausreichte. Wir mußten uns daher darauf beschränken, die Dialysekoeffizienten des Digitonins für 2 Konzentrationen, nämlich für die Anfangskonzentrationen von 0.001-mol. und 0.0005-mol. (bezogen auf M = 1214), zu bestimmen. Für diese beiden Verdünnungen wurden dieselben Dialysekoeffizienten erhalten.

5. Zusammenfassung.

1) Es wurden vergleichende Dialyse-Messungen an organischen, wasserlöslichen Nichtelektrolyten mit drei verschiedenen Membran-Arten, Cellophan 300, Cuprophan 15 und Cella-Filtern „100 sec“, durchgeführt. Von diesen Capillar-Systemen erwiesen sich nur die Cella-Filter als Dialysier-Membranen zur Mol.-Gew.-Bestimmung organischer Stoffe geeignet. Für die mit Cella-Filtern gemessenen Dialysekoeffizienten hat die Beziehung:

$$\lambda_1 \cdot \sqrt{M_1} = \lambda_2 \cdot \sqrt{M_2} = \text{konst.}$$

streng Gültigkeit. Für die Cuprophan-Membran gilt die Gleichung nur dann, wenn die Mol.-Gewichte kleiner sind als 130, während für Stoffe mit größeren Teilchengewichten eine starke Behinderung der Dialysier-Geschwindigkeit durch die Membran störend in Erscheinung tritt. Diese Behinderung erfolgt bei den Cellophan-Membranen schon beim Äthylalkohol, dem niedrigst-molekularen der geprüften Stoffe.

Dialyse-Messungen mit Cella-Filtern „10 sec“ gestatten eine Mol.-Gew.-Bestimmung organischer, wasserlöslicher Stoffe mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 3\%$.

2) Dialyse-Messungen an Digitalin und Digitonin machen es sehr wahrscheinlich, daß für beide Verbindungen in wäßriger Lösung ein doppelt so großes Mol.-Gew. angenommen werden muß, als in der Literatur angegeben ist.

¹⁶⁾ B. 31, 2461 [1898].