

134. Herbert Brintzinger: Zur Molekulargewichts-Bestimmung organischer Stoffe durch Dialyse (Bemerkung zu der gleichnamigen Abhandlung von H. Spandau und W. Groß*).

(Aus Jena eingegangen am 19. April 1941.)

Für die Bestimmung der Gewichte gelöster Einzelteilchen, also von Molekülen oder Ionen, sind bekanntlich die üblichen Verfahren zur Molekulargewichts-Bestimmung, wie die kryoskopische oder ebullioskopische Methode, nicht gut geeignet¹⁾, da durch sie nur Aufschluß darüber gegeben wird, in wieviele Einzelteilchen eine in Lösung gegangene Stoffmenge zerfällt.

Um das wahre Gewicht gelöster Einzelteilchen zu erhalten, muß ein Meßverfahren angewandt werden, bei dem nicht die Anzahl der in Lösung befindlichen Einzelteilchen ermittelt wird, sondern durch welches Vorgänge messend verfolgt werden, auf welche die wahren Teilchengewichte von entscheidendem Einfluß sind.

Ein solcher Vorgang ist nun die freie Diffusion gelöster Stoffe in das reine Lösungsmittel, da die Geschwindigkeit dieser Diffusion in gesetzmäßigem Zusammenhang mit dem Teilchengewicht steht. Auf die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, der ein Maß für die Diffusionsgeschwindigkeit ist, baute daher W. Oeholm²⁾ seine Methode zur Molekulargewichts-Bestimmung auf.

Die bekannten Mängel der Diffusionsmethode verhinderten aber deren allgemeine Anwendung: eine einzige Messung erfordert eine bis zwei Wochen, während welcher Zeit die Apparatur absolut erschütterungsfrei und thermokonstant gehalten werden muß, damit Durchmischungen bzw. Strömungen der Flüssigkeiten nicht eintreten können; selbstverständlich muß bei der Beschickung des Apparates, sowie bei der Entnahme und Trennung der zu untersuchenden Flüssigkeitsschichten jegliche Erschütterung und Durchmischung vermieden werden.

Trotz dieser Schwierigkeiten wurde die Diffusionsmethode — in Ermangelung eines besseren Verfahrens — zur Bestimmung von Molekulargewichten, insbesondere höhermolekularer Stoffe, von verschiedenen Forschern benutzt, wobei die Genauigkeit der Messungen den Gegebenheiten des Verfahrens entsprach³⁾. Die Diffusionsmethode wurde dann zur Molekulargewichts-Bestimmung herangezogen, wenn aus besonderen Gründen sich die üblichen Verfahren nicht gut eigneten; an die Untersuchung der Zusammensetzung der Stoffe im gelösten Zustand als ein Arbeitsgebiet für sich⁴⁾ wurde kaum gedacht.

*) B. 74, 362 [1941].

¹⁾ H. Brintzinger, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 281, 327 [1937]; 282, 415 [1937].

²⁾ W. Oeholm, Ztschr. physik. Chem. 50, 309 [1904]; 70, 378 [1910].

³⁾ Man vergleiche die in den Physikalisch-Chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth aufgeführten Diffusionskoeffizienten, u. U. nach Umrechnung auf die gleiche Temperatur.

⁴⁾ H. Brintzinger u. W. Eckardt, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 281, 327 [1937].

Ein grundlegender Fortschritt auf diesem Gebiet wurde dadurch erreicht, daß die schwierig zu handhabende und wenig genaue Diffusionsmethode ergänzt bzw. ersetzt wurde durch die von mir ausgearbeitete, sehr viel einfacher und sicherer durchgeführte Dialysenmethode.

Die Dialyse war früher ein nur in der präparativen Kolloidchemie angewandtes Verfahren zur Befreiung kolloider Lösungen von echt gelösten Stoffen. Durch das Studium des Vorgangs der Dialyse gelang es mir, die Bedingungen zu finden, durch deren Einhaltung man die Dialyse nach einfachen, ebenfalls von mir gefundenen Gesetzen verlaufen lassen kann⁶⁾. So erhält man bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen, z. B. Temperaturkonstanz, Einhaltung eines so großen Verhältnisses des Volumens der Außenflüssigkeit zum Volumen der zu dialysierenden Lösung, daß während der Dauer der Dialyse die Konzentration des dialysierenden Stoffes in der Außenflüssigkeit nicht merklich zunehmen kann, praktisch also gleich Null bleibt, den Dialysenverlauf nach dem Gesetz⁶⁾: $c_t = c_0 \times e^{-\lambda t}$. Hierin ist c_0 die Konzentration des zu bestimmenden Teilchens in der zu dialysierenden Lösung zu Beginn der Messung, c_t die Konzentration nach der Zeit t , e die Basis des natürlichen Logarithmus und λ der unter den gegebenen Versuchsbedingungen für das zu untersuchende Molekül oder Ion charakteristische Dialysenkoeffizient. Dieser Dialysenkoeffizient ist das Maß für die Dialysergeschwindigkeit der gelösten Einzelteilchen des zu untersuchenden Stoffes.

Er wird nach folgender Gleichung⁷⁾ berechnet: $\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \times \log e}$. Aus dem so gefundenen Dialysenkoeffizienten des zu bestimmenden Stoffes, sowie aus dem unter genau denselben Versuchsbedingungen ermittelten Dialysenkoeffizienten eines Bezugsstoffes, dessen Molekulargewicht bekannt ist, läßt sich nun nach der Beziehung⁸⁾ $M_x = \left(\frac{\lambda_B}{\lambda_x}\right)^2 M_B$ das gesuchte Molekulargewicht bestimmen.

Auf Grund dieser Beziehung lassen sich, wie aus einer großen Zahl von Messungen hervorgeht, die Gewichte anorganischer Ionen mit bestem Erfolg bestimmen. Insbesondere wurden so die Gewichte vieler komplexer Ionen, wie der Kobalt- und Chrom-Ammine⁹⁾, der Formiato-¹⁰⁾, Cyano-¹¹⁾, Rhodano-¹²⁾ und anderer Ionen, festgestellt. Dagegen erwies sich die Ermittlung des

⁶⁾ H. Brintzinger u. Mitarbb., Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **168**, 145, 150 [1927]; **196**, 33 [1931]; **224**, 325 [1935]; **228**, 77 [1936]; **282**, 415 [1937]; Naturwiss. **18**, 354 [1930].

⁷⁾ H. Brintzinger, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **168**, 145 [1927].

⁸⁾ H. Brintzinger, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **168**, 151 [1927].

⁹⁾ H. Brintzinger, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **196**, 33 [1931]; Naturwiss. **18**, 354 [1930].

¹⁰⁾ H. Brintzinger u. Mitarbb., Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **222**, 312 [1935]; **224**, 280 [1935]; **285**, 110 [1937].

¹¹⁾ H. Brintzinger u. Mitarbb., Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **242**, 197 [1939].

¹²⁾ H. Brintzinger u. Mitarbb., Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **220**, 177 [1934]; **285**, 244 [1938].

¹³⁾ H. Brintzinger u. Mitarbb., Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **228**, 106 [1935].

Gewichtes gelöster organischer Moleküle bei Verwendung von Cellophanmembranen nicht als so einfach wie die Bestimmung anorganischer Ionen. Wir stellten nämlich fest, daß bei Verwendung von Cellophanmembranen nicht nur das Gewicht, sondern auch die Form der Moleküle von Einfluß auf deren Dialysiergeschwindigkeit ist¹³⁾). So fanden wir, daß für $K = \lambda/M$ sehr verschiedene Werte erhalten werden, wenn man einerseits aliphatische, andererseits aromatische Verbindungen untersucht. Aber auch innerhalb dieser Gruppen machen sich sehr starke Verschiedenheiten der K-Werte bemerkbar, je nach dem Bau der betreffenden Moleküle. Langgestreckte Moleküle gleichartigen Charakters, wie z. B. die aliphatischen Alkohole, zeigen nahezu gleiche K-Werte, dagegen ist der K-Wert des kompakter gebauten tertiären Butylalkohols wesentlich kleiner, auch der Wert für Glucose wurde kleiner gefunden als der K-Wert der langgestreckten aliphatischen Alkohole. Noch größer sind die Unterschiede, die sich bei den aromatischen Verbindungen ergeben. Selbst für isomere Verbindungen, wie z. B. die drei isomeren Nitrophenole, wurden auffallend verschiedene K-Werte erhalten!

Im folgenden seien kurz die so gefundenen K-Werte einiger Verbindungen angegeben: Äthylalkohol (3.95), Propylalkohol (3.80), iso-Propylalkohol (3.69), n-Butylalkohol (3.79), sekundärer Butylalkohol (3.79), n-Amylalkohol (3.79), aber tertiärer Butylalkohol (3.11!), Glucose (3.57), Benzylalkohol (4.26), o-Nitro-phenol (6.30), m-Nitrophenol (5.33), p-Nitro-phenol (5.39), o-Nitranilin (5.72), m-Nitranilin (5.73), p-Nitranilin (6.07), Anilin (5.07).

Diese über das Verhalten verschiedenartiger organischer Moleküle bei der Diffusion durch eine Cellophanmembran Auskunft gebende Arbeit wurde von H. Spandau und W. Groß*) bei ihrer Betrachtung über die Dialysenmethode nicht berücksichtigt, obwohl sie ihnen nicht nur durch die Originalveröffentlichung, sondern auch durch meine Erwiderung¹⁴⁾ auf die Abhandlung von G. Jander und H. Spandau¹⁵⁾ bekannt sein mußte, da in dieser Erwiderung näher hierauf eingegangen wurde.

Ich würde es aber begrüßen, wenn sich die Angaben von Spandau und Groß bestätigen und sich mit Hilfe der Cellamembranen nunmehr auch die Gewichte der organischen Moleküle im gelösten Zustand einwandfrei ermitteln lassen würden, wodurch der von mir zum physikalisch-chemischen Meßverfahren entwickelten Dialysenmethode ein weiteres, überaus wichtiges Anwendungsgebiet erschlossen würde. Da sich Cellophanmembranen hierfür nicht gut bzw. nur für eng begrenzte Fälle eignen, wie schon durch uns vor 6 Jahren und nicht erst jetzt durch Spandau und Groß festgestellt wurde, würde man für die Bestimmung des Gewichts organischer Moleküle Cellamembranen anwenden, trotz deren überaus geringen Festigkeitseigenschaften und hohen Preises. Die von Spandau und Groß wegen der leichten Zerreißbarkeit der Cellamembranen vorgeschlagene Art der Befestigung der Membran dürfte den Nachteil haben, daß sich Luftblasen unter der Membran

¹³⁾ H. Brintzinger u. H. G. Beier, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **224**, 325 [1935].

¹⁴⁾ H. Brintzinger, Ztschr. physik. Chem. [A] **187**, 317 [1940].

¹⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. [A] **185**, 325 [1939].

wegen des Gummi- und Metallrings nicht leicht entfernen lassen. Man kann aber, ohne die Cellamembran zu zerreißen, diese in der bisher üblichen Weise auf das Dialysiergefäß aufziehen, indem man erst die Membran lose über das Dialysiergefäß legt und nun ein sehr feinfädiges, verhältnismäßig weitmaschiges Netz bzw. Gewebe, etwa aus PC- oder Perluranfasern, auf die Membran legt und nun das Netz mit der Membran in der gewohnten Weise auf das Dialysiergefäß aufzieht. Die Zugkräfte, welche die Membran nicht aushält, werden dann von den Fasern des Netzes im wesentlichen aufgenommen, so daß die Membran geschont wird.

135. Hans Spandau: Zur Molekulargewichts-Bestimmung organischer Stoffe durch Dialyse (Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit von H. Brintzinger*).

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

(Eingegangen am 16. Mai 1941.)

In der vorstehenden Abhandlung*) setzt sich H. Brintzinger mit einer Arbeit von W. Groß und mir¹⁾ auseinander. Im folgenden seien mir noch einige Hinweise und kurze Ausführungen zur Frage der Molekulargewichts-Bestimmung organischer Stoffe durch Messung ihres Dialysekoeffizienten gestattet.

1) Die vielen Vorteile, welche die Dialysenmethode gegenüber anderen Verfahren zur Bestimmung des Teilchengewichtes gelöster Stoffe aufweist, sind von mir nie bestritten, sondern in meinen Arbeiten^{1),2)} ausdrücklich hervorgehoben worden. Gerade weil ich mir der großen Vorzüge dieser einfach zu handhabenden Methode bewußt war, habe ich es als meine Aufgabe betrachtet, die Voraussetzungen zu prüfen, unter denen die Dialysenmethode von Brintzinger für die Bestimmung von Molekular- und Ionengewichten sichere und eindeutige Ergebnisse liefert, um so die Grundlage für ein möglichst großes Anwendungsbereich zu schaffen. Wenn ich auch auf Grund meiner Untersuchungen in einer äußerst wichtigen Frage — der Frage der geeigneten Dialysiermembranen — zu anderen Ergebnissen und Folgerungen als Brintzinger gekommen bin, so sollen selbstverständlich nicht die Verdienste verkannt werden, die sich Brintzinger dadurch erworben hat, daß er als erster auf die Möglichkeit einer Teilchengewichts-Bestimmung durch Messung der Dialysekoeffizienten hingewiesen, einen großen Teil der damit im Zusammenhang stehenden Probleme, z. B. das Abklingungsgesetz der Dialyse, den Einfluß der spezifischen Oberfläche, geklärt und eine einfache Versuchsausrüstung ausgearbeitet hat.

2) Die freie Diffusion und die Dialyse beruhen grundsätzlich auf dem gleichen Vorgang. Daher sind auch ihre Ergebnisse in gleicher Weise zu bewerten. Die Bestimmung eines Diffusionskoeffizienten ist zwar umständ-

*) B. 74, 1125 [1941].

¹⁾ H. Spandau u. W. Groß, B. 74, 362 [1941].

²⁾ G. Jander u. H. Spandau, Ztschr. physik. Chem. [A] 185, 325 [1939].