

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 Dialyskoeffizienten 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 Anwendungsgebiet 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 Dialysenkoeffizienten 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 Versuchsanordnung 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].

licher als die des Dialysenkoeffizienten, ist aber etwa mit derselben Genauigkeit durchzuführen wie diese.

3) Die Arbeit von H. Brintzinger und H. G. Beier³⁾ war uns selbstverständlich bekannt. Wenn wir ihre Ergebnisse nicht diskutiert haben, so war dafür folgender Grund maßgebend: In unserer Arbeit haben wir uns lediglich mit der Frage beschäftigt, ob für Verbindungen einer homologen Reihe, nämlich für ein- und mehrwertige aliphatische Alkohole, das Produkt $\lambda \cdot \sqrt{M}$ konstant ist oder nicht. Hinsichtlich dieser Fragestellung bringt aber die Arbeit von H. Brintzinger und H. G. Beier gegenüber der früheren, von uns zitierten Abhandlung von H. Brintzinger und W. Brintzinger⁴⁾ nichts wesentlich Neues. So schreiben H. Brintzinger und H. G. Beier³⁾ über die Molekulargewichts-Bestimmung durch Dialysmessungen mit Cellophan-Membranen: „Unter Bezugnahme auf ähnlich gebaute Moleküle erhält man nach $\lambda_1 \cdot \sqrt{M_1} = \lambda_2 \cdot \sqrt{M_2}$ genaue oder doch sehr angenäherte Werte für die Gewichte der zu untersuchenden Moleküle.“ Auch in seiner Entgegnung hat H. Brintzinger wieder festgestellt⁵⁾, daß die nach $\lambda \cdot \sqrt{M} = K$ für Cellophan erhaltenen K-Werte von vergleichbaren Verbindungen homologer Reihen recht gut übereinstimmen. Nach den Messungen von F. Klages⁶⁾ wie auch von uns¹⁾ sind aber bei Benutzung von Cellophanmembranen die K-Werte für vergleichbare Verbindungen homologer Reihen nicht konstant, sondern nehmen kontinuierlich mit steigendem Molekulargewicht ab. Unsere Feststellungen und die von F. Klages zeigen also, daß die Dialysiermembranen aus Cellophan zur Molekulargewichts-Bestimmung organischer Stoffe in keinem Fall zu gebrauchen sind, auch dann nicht, wenn ähnlich gebaute Moleküle vorliegen.

4) Wenn nun H. Brintzinger und H. G. Beier³⁾ beobachtet haben, daß bei Verwendung von Cellophanmembranen die Form der Moleküle auf den Dialysenkoeffizienten einen Einfluß hat, so handelt es sich nach meiner Meinung dabei nicht um eine für die Dialyse oder Diffusion allgemein gültige Erscheinung, sondern um eine durch die speziellen Eigenschaften der Membran bedingte Beobachtung. Ich glaube, daß diese Feststellung von H. Brintzinger und H. G. Beier allein auf den zu geringen Porenquerschnitt der Cellophanmembran zurückzuführen ist. Ob nämlich ein dialysierendes Molekül in seiner Wanderungsgeschwindigkeit durch die engen Poren einer Membran mehr oder weniger stark behindert wird, hängt natürlich hauptsächlich von seiner Form und Größe ab. Ich bin daher überzeugt, daß man keine Abhängigkeit des Dialysenkoeffizienten von der Gestalt der Moleküle finden wird, wenn man die weitporigen Cella-Filter als Dialysiermembranen benutzt. Für meine Auffassung scheint mir jedenfalls zu sprechen, daß trotz der zahlreichen in der Literatur vorliegenden Messungen bisher kein Einfluß der Natur und Form von organischen Nichtelektrolyten auf den Diffusionskoeffizienten festzustellen ist, wie die folgende kleine Zusammenstellung der Ergebnisse von Thovert und Öholm⁷⁾ zeigt.

³⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **224**, 325 [1935].

⁴⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **196**, 33 [1931].

⁵⁾ H. Brintzinger, Ztschr. physik. Chem. [A] **187**, 320 [1940].

⁶⁾ A. **520**, 71 [1935].

⁷⁾ Vergl. Landolt-Börnstein-Roth, Physik.-Chem. Tabellen.

Diffusionskoeffizienten organischer Stoffe in Wasser bei 18°.

Diffundierter Stoff	Diffusions- koeffizient D_{18}	Mol.-Gew. M	$D \cdot \sqrt{M}$
Methylalkohol	1.18	32	6.68
Äthylalkohol	0.950	46	6.43
Allylalkohol	0.855	58	6.51
Propylalkohol	0.85	60	6.58
Butylalkohol	0.76	74	6.53
Glycerin	0.68	92	6.52
Pentaerythrit*)	0.559	136	6.52
Glucose	0.49	180	6.58
Mannit	0.47	182	6.34
Lactose, Maltose	0.35	342	6.47
Rohrzucker*)	0.35	342	6.47
Raffinose	0.305	504	6.86
Harnstoff	0.87	60	6.72
Acetamid*)	0.855	59	6.57
Phenol	0.69	94	6.68
Hydrochinon	0.63	110	6.62
Resorcin	0.65	110	6.82
Pyrogallol	0.57	126	6.40
Saligenin*)	0.588	124	6.56
Salicin*)	0.401	286	6.77
Alloxan*)	0.541	142	6.45
Antipyrin	0.48	188	6.58
Kaffein*)	0.464	194	6.45

*) Die Diffusionskoeffizienten dieser Substanzen, die von Öholm bei 20° gemessen wurden, sind von mir mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten von 2.5 % pro Grad auf 18° (Versuchstemperatur von Thovert) umgerechnet worden.

Bei allen in der Tafel aufgeführten 24 Substanzen liegt das Produkt $D \cdot \sqrt{M}$ zwischen den Grenzen 6.34 und 6.86, weicht also nur um höchstens $\pm 4\%$ vom Mittelwert ab, was bei Diffusionsmessungen durchaus üblich ist. Irgendwelche Unterschiede im K-Wert der aliphatischen gegenüber den aromatischen und heterocyclischen Verbindungen sind nicht vorhanden. Es handelt sich bei den 24 Stoffen um so verschiedenartig gebaute Moleküle, daß man aus den Messungen den Schluß ziehen kann, daß der Bau und die Form der Moleküle auf den Diffusionskoeffizienten ohne Einfluß ist.

5) Die gegenüber Cellophan geringeren Festigkeitseigenschaften der Cella-Filter beeinträchtigen ihre Verwendung keineswegs. Wenn man das in der Arbeit von W. Groß und mir¹⁾ angegebene Dialysiergefäß benutzt, so ist eine Beschädigung der Membran bei ihrem Aufspannen praktisch unmöglich und ihre „Lebensdauer“ etwa dieselbe wie die der Cellophanmembranen. Das von Brintzinger befürchtete Festsetzen von Luftblasen unter der Membran wird dadurch vermieden, daß man das Dialysiergefäß beim Einsenken in die Außenlösung nicht senkrecht zur Oberfläche der Außenlösung, sondern etwas schräg geneigt hält und erst dann in die normale Lage bringt.