

flüssige Schmelze erst bei etwa 180° klar werden; eine Substanz mit 50 Mol.-% gibt bei 132° eine klare Schmelze. Der theoretische Schmelzpunkt des Salzes 1 NaPl, 2 HPl würde bei etwa 74–76° und der des Salzes 2 NaPl, 1 HPl bei etwa 114–116° liegen. Den theoretischen Schmelzpunkt des Salzes 1 NaPl, 1 HPl habe ich nicht feststellen können; er wird wahrscheinlich in der Gegend von 100° liegen⁴⁾.

Åbo, Finnland; Physikal.-chem. Institut d. Akademie.

114. Kurt G. Stern: Über die Diffusion des Hydroperoxyds in verschiedenen Lösungsmitteln.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Strahlen-Instituts am Virchow-Krankenhaus, Berlin.]
(Eingegangen am 10. März 1933.)

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über den Mechanismus der katalatischen Hydroperoxyd-Spaltung¹⁾ ergab es sich als wünschenswert, Näheres über die Teilchengröße des gelösten Hydroperoxyds zu erfahren. Ältere kryoskopische Messungen von Tammann, Orndorff und White, Carrara, Calvert²⁾ an wäßrigen Hydroperoxyd-Lösungen verschiedener Konzentration führten zu der Annahme einer monomolekularen Verteilung. Von den spärlichen Angaben über den Diffusionskoeffizienten des gelösten Hydroperoxyds ist der Wert von Weigert³⁾ (1.2 cm²/Tage für 0.049-n. H₂O₂, sowie ein Wert von Heymann⁴⁾ (1.18 cm²/Tage für 0.1-n. H₂O₂) auf indirektem Wege, nämlich aus der Reststrom-Formel von Nernst, erhalten worden. Heymann (l. c.) stellte außerdem einige Diffusionsversuche mit 0.1-n. H₂O₂ in einem einfachen Unterschichtungs-Apparat nach Ostwald-Luther an, die für 11° einen Wert für D = 0.98 im Mittel ergaben. Im Gegensatz zu den durch Kryoskopie gewonnenen Werten spricht die Größe der Diffusionskoeffizienten für eine mehr oder minder große Assoziation des Hydroperoxyds in wäßriger Lösung. Aus Messungen der Oberflächenspannung reinen Hydroperoxyds bei 0.2° und 18.2° berechnen Maass und Hatcher⁵⁾ nach der Formel von Ramsay und Shields einen Assoziationsgrad von 3.48 bei 0°. Hieraus, sowie aus kryoskopischen Messungen an anderen Peroxyden, leitet Rieche⁶⁾ die Annahme her, daß Hydroperoxyd in konz. Form, wahrscheinlich auch in organischen Lösungsmitteln, stark assoziiert ist.

In Anbetracht der Bedeutung des Diffusionskoeffizienten des Hydroperoxyds sowohl für die Kenntnis der Teilchengröße in verschiedenen Lösungsmitteln als auch für kinetische Betrachtungen des katalytischen Zerfalls und weiter z. B. für die Kenntnis der Dicke der ungerührten Diffusionsschichten bei makro- und mikro-heterogenen Hydroperoxyd-Katalysen oder

¹⁾ Über die bei der Herstellung der sauren Salze aus alkoholischer Lösung verwendeten Methoden siehe: P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis. Math. et Physica VII, 8 [1933].

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. **209**, 176 [1932].

³⁾ G. Tammann, Ztschr. physikal. Chem. **4**, 441 [1889], **12**, 431 [1893]; W. Orndorff u. J. White, ebenda **12**, 63 [1893]; G. Carrara, ebenda **12**, 498 [1893]; H. T. Calvert, ebenda **38**, 538 [1901].

⁴⁾ ebenda **60**, 513 [1907].

⁵⁾ Ebenda **81**, 204 [1913].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2548 [1920].

⁷⁾ Alkylperoxyde und Ozonide, S. 127 (Dresden, 1931).

bei der Funktion der Verbindung als anodischer Depolarisator haben wir die Diffusion des Hydroperoxyds in einigen Lösungsmitteln studiert. Hierzu bedienten wir uns mit Vorteil der unlängst von Northrop und Anson⁷⁾ angegebenen Vorrichtung, bei der die Lösung des zu untersuchenden Körpers durch eine dünne, poröse Platte vom Lösungsmittel getrennt ist. Während die älteren Apparate, z. B. diejenigen von Öholm, an erschütterungs-freien Orten (z. B. in Tiefkellern) aufgestellt werden mußten und ein einzelner Versuch sich über Tage erstreckte, wird mit Hilfe der Trennwand der neuen Anordnung die Diffusions-Grenzschicht derart stabilisiert, daß an jedem beliebigen Orte gearbeitet werden kann. Weiterhin wird durch die Einschlebung einer Siebplatte, die in unseren Versuchen aus gefrittetem Glaspulver bestand, ein hoher Konzentrations-Gradient erzeugt, der die Diffusion erheblich beschleunigt und die Versuchszeit auf wenige Stunden abkürzt. In jedem der Poren-Zylinder, die im Vergleich mit der gelösten Substanz so groß sind (Poren-Durchmesser hier 5—10 μ , Durchmesser z. B. eines Hämoglobin-Moleküls $2.7 \times 10^{-3} \mu$), daß osmotische oder elektrostatische Effekte vermieden sind, bildet sich relativ rasch ein konstanter Konzentrations-Gradient aus. Da die genauen Dimensionen der wirksamen Diffusionsflächen derartiger Membranen kaum direkt gemessen werden können, wird jede Zelle zunächst mit Hilfe von Substanzen mit anderweitig genau bestimmten Diffusionskoeffizienten, ähnlich wie eine für Leitfähigkeitsmessungen benutzte Zelle, geeicht. In unseren Versuchen wurde die Zellkonstante mittels Kaliumchlorids ermittelt, dessen Diffusionsgeschwindigkeit von Cohen und Bruins⁸⁾ exakt bestimmt worden ist.

Eine eingehende kritische Nachprüfung der Methode von Northrop und Anson verdanken wir McBain und Liu⁹⁾. Die Resultate der Messungen sind nach diesen Autoren bis auf 0.1 % reproduzierbar.

Die vorliegenden Diffusionsversuche wurden mit einer Glasmembran durchgeführt, die unter der Bezeichnung „Glasfilterplatte G 4“ von der Firma Schott & Gen., Jena, hergestellt und bereits fertig auf eine geeignete Glaszelle aufgeschmolzen geliefert wird. Skizzen der Versuchs-Anordnung finden sich in den Arbeiten von Northrop und Anson, sowie von McBain und Liu.

Die Zelle, deren Volumen bis zum Hahn 75 ccm betrug, wurde mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt und sodann etwa 1—2 cm tief unter die Oberfläche des in einem passenden Zylinder befindlichen reinen Lösungsmittels von gleichem Volumen getaucht. Das ganze wurde möglichst tief in einen konstant gehaltenen Wasser-Thermostaten eingehängt und die Außenflüssigkeit in gleichen Intervallen, die bei verschiedenen Versuchen zwischen 20 und 60 Min. variierten, rasch gewechselt und durch vortemperiertes Lösungsmittel ersetzt, bis der stationäre Zustand erreicht war. Die Menge des herandiffundierten KCl wurde nach Mohr, diejenige des Hydroperoxyds jodometrisch in üblicher Weise bestimmt. Die organischen Lösungsmittel wurden vor der Analyse im Luftstrom bei Raum-Temperatur weitgehend entfernt. Da wäßrige Hydroperoxyd-Lösungen bereits von einem H_2O_2 -Gehalt von 0.1-n. aufwärts öfters von der gefritteten Glasmembran mehr oder weniger deutlich zersetzt wurden, war ein Stabilisator-Zusatz erforderlich. Meist wurde zu diesem Zweck Acetanilid in einer Gesamtkonzentration von 0.1 %, gewählt, das einen wirksamen Schutz selbst über längere Versuchs-Zeiten ausübte und, wie Versuche mit variierender Stabilisator-Konzentration lehrten, ohne Effekt auf die

⁷⁾ Journ. gen. Physiol. **12**, 543 [1929].

⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. **103**, 349 [1923], **113**, 157 [1924].

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 59 [1931].

Diffusionsgeschwindigkeit des Hydroperoxyds war. Das gleiche gilt für Harnstoff. Hieraus geht hervor, daß diese Schutzkörper, die in festem Zustand definierte Molekülverbindungen mit H_2O_2 bilden, in wäßriger Lösung vom Hydroperoxyd getrennt vorliegen. Zur Stabilisierung ist meist auch eine Desensibilisierung der Glasmembran durch Vorspülen der Zelle mit Acetanilid- oder Harnstoff-Lösung ausreichend.

Die durch Analyse ermittelte, aus der Zelle in das Lösungsmittel diffundierte Stoffmenge, Q_{ccm} wird nach dem Vorgang von Northrop und Anson in ccm der konz. Innenlösung ausgedrückt. Die Zellkonstante wird nach der Formel $K = Dt/Q_{ccm}$ berechnet, wo D den bekannten Diffusionskoeffizienten der Eichsubstanz, t die Größe der einzelnen Versuchs-Intervalle bedeutet. Für die von uns benutzte Zelle wurde mit Hilfe von 0.1-n. KCl-Lösung ($D = 1.448 \text{ cm}^2/\text{Tage}$) eine Zellkonstante von 0.122 gefunden (vergl. Versuchs-Protokoll Nr. 1). Der Diffusionskoeffizient der untersuchten H_2O_2 -Lösungen wurde nach der Formel $D = K Q_{ccm}/t$ ermittelt (Bedeutung der Buchstaben siehe oben).

Tabelle I: Diffusion wäßriger Hydroperoxyd-Lösungen bei 20°. Intervall: 20 Min. Zellkonstante: 0.122.

Vers.-Nr.	H_2O_2 -Gehalt	Zusatz	Q_{ccm}	$D \text{ cm}^2/\text{Tage}$
5)	0.107-n.	0.1% Acetanilid	0.096	0.8425
7)	0.103-n.	desgl. + m/15 KH_2PO_4	0.093	0.7976
8)	0.099-n.	desgl. + m/15 Na_2HPO_4	0.115	1.009
9)	0.098-n.	desgl. + m/15 Puffer (1:1)	0.104	0.9127
10)	0.098-n.	desgl. + m NaCl	0.111	0.9741
12)	0.099-n.	0.1% Harnstoff	0.103	0.9039
14)	0.099-n.	0.01% Acetanilid	0.110	0.9653
15)	0.099-n.	ohne Zusatz	0.103	0.9039
18)	0.011-n.	ohne Zusatz	0.087	0.7635
16)	0.85-n.	0.1% Acetanilid	0.134	1.176
17)	4.78-n.	0.1% Acetanilid	0.128	1.123

Tabelle II: Diffusion wäßriger Hydroperoxyd-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen.

Vers.-Nr.	H_2O_2 -Gehalt	Zusatz	Temp.	Q_{ccm}	$D \text{ cm}^2/\text{Tage}$
21)	0.102-n.	0.1% Acetanilid	40°	0.169	1.483
20)	0.104-n.	0.1% Acetanilid	30°	0.135	1.185
19)	0.103-n.	0.1% Acetanilid	25°	0.118	1.035
5)	0.107-n.	0.1% Acetanilid	20°	0.096	0.8425
22)	0.098-n.	0.1% Acetanilid	15°	0.089	0.781
24)	0.102-n.	0.1% Acetanilid	10°	0.052	0.4563
23)	0.101-n.	0.1% Acetanilid	5	0.044	0.3861
27)	0.102-n.	0.1% Acetanilid	0°	0.0608	0.533

Tabelle III: Diffusion von Hydroperoxyd in verschiedenen Lösungsmitteln. Intervall: 60 Min. Temperatur: 20°. Ohne Zusatz.

Vers. Nr.	Lösungsmittel	H_2O_2 -Gehalt	Q_{ccm}	$D \text{ cm}^2/\text{Tag}$
35)	Wasser	0.103-n.	0.292	0.8542
36)	12.5% Äthylalkohol	0.101-n.	0.177	0.5178
34)	25% Äthylalkohol	0.102-n.	0.121	0.354
33)	50% Äthylalkohol	0.102-n.	0.115	0.3364
32)	99% Äthylalkohol	0.101-n.	0.103	0.3013
39)	Methanol	0.109-n.	0.232	0.6787
41)	Aceton	0.099-n.	0.44	1.287
37)	Äther	0.104-n.	0.823	2.407

Zu den in Tabelle I zusammengestellten Ergebnissen ist zu bemerken, daß die ohne und mit Stabilisator- bzw. Fremdstoff-Zusatz erhaltenen Diffusionskoeffizienten zwar Abweichungen voneinander zeigen, diese jedoch zu gering sind, um hieraus Schlußfolgerungen auf eine Beeinflussung der Diffusion des Hydroperoxyds durch derartige Zusätze ziehen zu können. Im Gegenteil hat es den Anschein als ob weder Komplexbildung mit den Stabilisatoren Acetanilid bzw. Harnstoff, noch Effekte etwa im Sinne einer flüssigen Diffusionspumpe durch die zugesetzten Pufferlösungen und Salze zutage treten. Das merkwürdige Ansteigen der Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmender Hydroperoxyd-Konzentration bei gleichbleibender Temperatur besitzt, wie eine Durchsicht der Daten im Tabellenwerk von Landolt-Börnstein-Roth ergab, ein Analogon im Verhalten des Natriumchlorids und Kaliumchlorids nach den Messungen von Clack (vergl. hingegen die Daten von Zuber, ebenda). Im Gegensatz hierzu pflegen die Diffusionskoeffizienten der meisten anderen untersuchten Stoffe ziemlich deutlich mit dem Ansteigen der Konzentration abzunehmen.

Über die Teilchengröße des Hydroperoxyds in Lösungen.

Eine einfache Gegenüberstellung der für Hydroperoxyd gefundenen Diffusionsgeschwindigkeiten mit denjenigen von Substanzen ähnlicher, wahrer Molekulargröße, wie sie z. B. in den Tabellenwerken von Landolt-Börnstein-Roth oder in den International Critical Tables zusammengestellt sind, lehrt, daß Hydroperoxyd selbst in relativ verdünnten Lösungen langsamer diffundiert, als seinem Molekulargewicht entspricht. Ob für dieses Verhalten eine Solvation oder eine Assoziation der Hydroperoxyd-Moleküle in Lösungen verantwortlich zu machen ist, kann durch Diffusionsmessungen allein nicht entschieden werden. Im Hinblick auf die allgemeine Assoziations-Neigung von Körpern mit Peroxydgruppen (vergl. hierzu Rieche, l. c.), sowie auf die von Scheibe¹⁰⁾ und Rieche auf optischem Wege nachgewiesene Dipolnatur der Peroxyde mit Einschluß des Hydroperoxyds (Verschiebung der Absorption durch polare Lösungsmittel in Abhängigkeit vom Dipolmoment) besitzt die Annahme einer Assoziation als Ursache der geringen Beweglichkeit der gelösten Hydroperoxyd-Teilchen größere Wahrscheinlichkeit. Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen, die, wie bereits eingangs erwähnt wurde, zur Annahme einer monomolekularen Verteilung geführt haben, sind anscheinend nur mit wäßrigen Lösungen durchgeführt worden. Um den Widerspruch aufzuklären, haben wir die Diffusionsgeschwindigkeit in wäßriger Lösung auch bei tieferen Temperaturen gemessen (vergl. Tabelle II) und wiederholt gefunden, daß in der Tat unterhalb 5°, bis zu welchem Punkt die Diffusionsgeschwindigkeit einen normalen Temperatur-Koeffizienten aufweist, ein Anstieg der Diffusionsgeschwindigkeit eintritt. Dies spräche für eine beginnende Dissoziation der Hydroperoxyd-Assoziate. Ob diese soweit geht, daß beim Gefrierpunkt der Lösungen nur noch Einzelmoleküle vorliegen, oder ob die kryoskopischen Ergebnisse zum Teil auf dem Auskrystallisieren einer Additionsverbindung zwischen Hydroperoxyd und Wasser beruhen (vergl. hierzu Maass und Hatcher, l. c.), bleibe dahingestellt.

Um von den beobachteten Diffusionsgeschwindigkeiten auf das scheinbare Molekulargewicht des gelösten Hydroperoxyds und weiter auf den Asso-

¹⁰⁾ G. Scheibe u. Mitarbeiter, B. 59, 1321, 2616, 2617 [1926].

ziationsgrad (unter Vernachlässigung der Solvatation) schließen zu können, wurden die erhaltenen Werte in Formeln eingesetzt, die in bekannter Weise die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Teilchengröße, ihrem Gewicht, der inneren Reibung des Lösungsmittels usw. gesetzmäßig verknüpfen. Herzog¹¹⁾ hat die Näherungsformel $M = \frac{1}{162 \pi^2 N^2} \cdot \left(\frac{R \cdot T}{\eta \cdot D}\right)^3 \cdot \frac{1}{V}$ die sich aus den von Nernst, Einstein und Stokes gefundenen Beziehungen herleitet, auf die Diffusionsgeschwindigkeit einiger Kolloide angewandt. Hierin bedeutet N die Avogadro'sche Zahl, R die Gaskonstante, η die innere Reibung der Lösung, D den Diffusionskoeffizienten und $1/V$ die Dichte der diffundierenden Substanz im festen Zustand. Diese Gleichung liefert nur für Suspensionen kolloider, sphärischer Teilchen zutreffende Werte für das Molekulargewicht (M). Für Elektrolyte und, wie Tabelle IV zeigt, auch im Falle wäßriger Hydroperoxyd-Lösungen, ergibt die Anwendung dieser Gleichung offensichtlich zu kleine Werte. Vergleichsweise sei erwähnt, daß bei Einsatz der entsprechenden Konstanten für KCl (in 0.1-n. wäßriger Lösung bei 20°) ein Teilchengewicht von 10.35 erhalten wird. Die Einstein-Stokessche Beziehung $D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6 \pi \eta r}$ zwischen Diffusionskoeffizient und Teilchengröße ergibt für H₂O₂ einen Teilchenradius $r = 2.2 \times 10^{-8}$ cm und für KCl $r = 1.27 \times 10^{-8}$ cm.

Auch die Anwendung der Formel von Sutherland¹²⁾ $D \cdot B^{1/3} = 21 \cdot 10^{-6}$ (wo B das Molekularvolumen bedeutet), bzw. ihrer Umformung in die Gleichung $M = \frac{s \cdot 21^3 \cdot 10^{-18}}{D^3}$ (s = Dichte des festen Hydroperoxyds = 1.6434 (Maass und Hatcher, l. c.)) ergibt, wie Tabelle IV zeigt, gleichfalls viel zu kleine Werte für M. Die weitere Beziehung von Sutherland (l. c.) $D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{4 \pi \eta r}$ kann ihrer Natur nach nur auf Diffusionsprozesse angewandt werden, bei denen kleine Moleküle des gelösten Körpers gegen viel größere Solvens-Moleküle bewegt werden (vergl. hierzu Miller¹³⁾).

Eine einfache Prüfung der Gültigkeit der für große Moleküle entwickelten Einstein-Stokesschen Beziehung $D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6 \pi \eta r}$ kann erfolgen, indem das Produkt aus Molekulargewicht und Viscosität ($D \cdot \eta$) für die gleiche Substanz bei gleicher Versuchs-Temperatur in verschiedenen Lösungsmitteln gebildet wird. Die entsprechenden Diffusionskoeffizienten für Hydroperoxyd finden sich in Tabelle III. Die Viscositätswerte wurden dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein-Roth entnommen, die Werte für alkohol-wäßrige Lösungen zum Teil durch graphische Interpolation ermittelt. Das Ergebnis zeigt Tabelle V. Danach ist das Produkt $D \cdot \eta$ für verschiedene Solvenzien nicht konstant. Auffällig ist, daß die Werte für wasser-haltige Lösungen einerseits und für nicht-wäßrige Lösungen andererseits untereinander eine gewisse Übereinstimmung zeigen (eine ähnliche Prüfung für den Fall des Jods hat Miller l. c. durchgeführt).

Es verblieb noch die Möglichkeit, das scheinbare Molekulargewicht des gelösten Hydroperoxyds mit Hilfe der bekannten Eulerschen Beziehung¹⁴⁾

¹¹⁾ Ztschr. Elektrochem. **13**, 533 [1907].

¹²⁾ Philos. Magazine **9**, 781 [1905].

¹³⁾ Proceed. Roy. Soc. A **106**, 724 [1924].

¹⁴⁾ Wied. Ann. **63**, 273 [1897].

zu ermitteln, wonach für Körper von ähnlicher Diffusionsgeschwindigkeit der Diffusionskoeffizient der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht umgekehrt proportional ist. Die entsprechende Kolumne der Tabelle IV zeigt das Ergebnis der Anwendung der Formel $D_1/D_2 = \sqrt{M_2}/\sqrt{M_1}$. Die eingeklammerten Werte sind mangels anderen Materials aus stark vom Hydroperoxyd in dem betreffenden Medium abweichenden Diffusionskoeffizienten errechnet. Die herangezogenen Substanzen sind eingeklammert angegeben. Im ganzen betrachtet, dürfte den auf die letztgenannte Art gewonnenen Werten für Molekulargewicht und Assoziation des Hydroperoxyds die größere Wahrscheinlichkeit unter den Werten der Tabelle IV zukommen, da zu ihrer Berechnung die wenigsten Annahmen erforderlich sind.

Tabelle IV: Werte für die scheinbaren Molekulargewichte des Hydroperoxyds in verschiedenen Lösungsmitteln nach den Formeln von Herzog, Sutherland und Euler.

(Gewinnung der Diffusionskoeffizienten s. in Tabelle III.)

Lösungsmittel	D_{cm^2}/Tage	M Assoziat. nach Euler ber.	M Assoziat. nach Herzog ber.	M nach Sutherland ber.		
Wasser	0.8542	92.28 (Dicyandiamid)	2.7	41.66	—	15.75
12.5% Äthylalkohol . . .	0.5178			35.5	—	
25% Äthylalkohol . . .	0.354			39.31	—	
50% Äthylalkohol . . .	0.3364			28.85	—	
99% Äthylalkohol . . .	0.3013	173.2 (Resorcin)	5.1	549.3	16	358.9
Methylalkohol	0.6787	[680.8 (Jod)]	20	364.1	10	31.4
Aceton	1.287	[835.4 (Bromoform)]	24	335.8	10	4.605
Äthyläther	2.407	334.7 (Bromoform)	10	161.7	5	0.7039

(Assoziation = Scheinbares Molekulargewicht/Einfaches Molekulargewicht (34).)

Tabelle V: Prüfung der Gültigkeit der Einstein-Stokesschen Beziehung für die Hydroperoxyd-Diffusion an Hand der Konstanz des Produktes $D \cdot \eta$.

Lösungsmittel	D_{cm^2}/Tage	η_{20°	$D \cdot \eta$
Wasser	0.8542	0.010	0.008542
12.5% Äthylalkohol . . .	0.5178	0.0174	0.009010
25% Äthylalkohol . . .	0.354	0.0246	0.008708
50% Äthylalkohol . . .	0.3364	0.0287	0.009655
99% Äthylalkohol . . .	0.3013	0.0120	0.0036156
Methylalkohol	0.6787	0.00611	0.004147
Aceton	1.287	0.00331	0.00426
Äthyläther	2.407	0.002258	0.005435

Beschreibung der Versuche.

Bei der Durchführung der Diffusionsversuche wurde im allgemeinen nach den Vorschriften von Northrop und Anson (l. c.) verfahren. Das Wesentlichste hierüber, sowie die erhaltenen Ergebnisse (in Form der Tabellen I—III) enthalten die vorangehenden Abschnitte. Hier sollen deshalb nur wenige Versuchs-Protokolle als Beispiele wiedergegeben werden.

Protokoll 1): Eichung der Diffusions-Zelle mittels Kaliumchlorids.

1.864 g KCl pro anal. in 250 ccm ausgekochtem Aq. dest. gelöst. Zelle mit 75 ccm dieser Lösung gefüllt. Außenflüssigkeit: Für jedes Intervall 75 ccm Aq. dest. Chlor-Bestimmung nach Mohr in den Außenflüssigkeiten. Versuchs-Temperatur $20.0 \pm 0.1^{\circ}$.

Innenlösung	Zeit Tage	Außenlösung verbraucht ccm $n/_{50}$ -AgNO ₃	Mittel der 4 letzten Werte	Leerwert der Außenflüssigk.
0.11-n. KCl	0.0139	11.88		
	0.0139	5.35		
	0.0139	1.97		
	0.0139	1.14		
	0.0139	1.17		
	0.0139	1.16	1.15 ccm	0.24 ccm
	0.0139	1.14	-0.24 ..	
			0.91 ccm	

$$Q_{\text{ccm}} = \frac{0.91 \times 0.02}{0.11} = 0.165 \text{ ccm}; D_{\text{cm}^2/\text{Tage}} \text{ f. } 0.1\text{-n. KCl}_{20}: 1.448 \text{ (Cohen).}$$

$$\text{Zellkonstante } K = \frac{Dt}{Q_{\text{ccm}}} = \frac{1.448 \times 0.0139}{0.165} = 0.122.$$

Protokoll 2): Diffusion von 0.1-n. Hydroperoxyd in Wasser bei 20°.

0.5 ccm Perhydrol pro anal. Merck + Aq. dest. ad 100 ccm. Zelle mit 75 ccm gefüllt. Außenflüssigkeit jeweils 75 ccm Aq. dest. Analyse: Außenflüssigkeiten + 10 ccm 1-proz.

KJ-Lösung + 3 ccm 33-proz. H₂SO₄ + 3 Tropfen Molybdänsäure-Lösung.

Innenlösung	Zeit Tage	Außenlösung verbraucht ccm $n/_{100}$ - Thiosulfat	Mittel der 3 letzten Werte	Q_{ccm}
0.103-n. H ₂ O ₂	0.0417	6.10		
	0.0417	2.97		
	0.0417	2.98		
	0.0417	3.08	3.01 ccm	0.292 ccm

$$D = \frac{K Q_{\text{ccm}}}{t} = \frac{0.122 \times 0.292}{0.0417} = 0.8542 \text{ cm}^2/\text{Tage}.$$

Protokoll 3): Diffusion von 0.1-n. Hydroperoxyd in Äthylalkohol bei 20°. 0.5 ccm Perhydrol mit absol. Äthylalkohol ad 100 ccm verdünnt. Zelle mit 75 ccm der Lösung gefüllt. Jeweils 75 ccm absol. Alkohol vorgelegt. Außenflüssigkeiten vor der Analyse im Luftstrom eines Ventilators bei Raum-Temperatur auf etwa 30 ccm eingengt, um die Störung der Jod-Stärke-Reaktion auszuschalten. Den Rest mit etwa 100 ccm Aq. dest. verdünnt, Jodkalium-Lösung und Schwefelsäure, sowie Molybdänsäure wie üblich zugesetzt.

Innenlösung	Zeit Tage	Außenlösung verbraucht ccm $n/_{100}$ -Thiosulfat	Mittel der beiden letzten Werte	Q_{ccm}
0.101-n. H ₂ O ₂	0.0417	4.65		
	0.0417	1.60		
	0.0417	1.08		
	0.0417	1.00	1.04 ccm	0.103 ccm

$$D = \frac{K Q_{\text{ccm}}}{t} = \frac{0.122 \times 0.103}{0.0417} = 0.3013 \text{ cm}^2/\text{Tage}.$$

Protokoll 4): Diffusion von 0.1-n. Hydroperoxyd in Methylalkohol bei 20°. Anordnung wie unter 3) beschrieben, jedoch Methylalkohol (rein) an Stelle des Äthylalkohols benutzt.

Innenlösung	Zeit Tage	Außenlösung: ccm $n/100$ - Thiosulfat	Mittel der 3 letzten Werte	Q_{ccm}
0.109-n. H_2O_2	0.0417	7.32		
	0.0417	2.65		
	0.0417	2.43		
	0.0417	2.50	2.53 ccm	0.232 ccm

$$D = \frac{K Q_{\text{ccm}}}{t} = \frac{0.122 \times 0.232}{0.0417} = 0.6787 \text{ cm}^2/\text{Tage.}$$

Protokoll 5): Diffusion von 0.1-n. Hydroperoxyd in Aceton bei 20°. Als Lösungsmittel reines Aceton benutzt.

Innenlösung	Zeit Tage	Außenlösung: ccm $n/100$ - Thiosulfat	Mittel der 2 letzten Werte	Q_{ccm}
0.099-n. H_2O_2	0.0417	nicht bestimmt		
	0.0417	4.85		
	0.0417	3.54		
	0.0417	4.13		
	0.0417	4.58	4.35 ccm	0.44 ccm

$$D = \frac{K Q_{\text{ccm}}}{t} = \frac{0.122 \times 0.44}{0.0417} = 1.287 \text{ cm}^2/\text{Tage.}$$

Protokoll 6): Diffusion von 0.1-n. Hydroperoxyd in Äthyläther bei 20°.

Innenlösung	Zeit Tage	Außenlösung: ccm $n/100$ - Thiosulfat	Mittel der 3 letzten Werte	Q_{ccm}
0.104-n. H_2O_2	0.0417	etwa 21.4		
	0.0417	8.46		
	0.0417	8.46		
	0.0417	8.77	8.56 ccm	0.823 ccm

$$D = \frac{K Q}{t} = \frac{0.122 \times 0.823}{0.0417} = 2.407 \text{ cm}^2/\text{Tage.}$$

Dem Direktor des Instituts, Hrn. Dr. G. Bucky, sei auch an dieser Stelle für sein förderndes Interesse bestens gedankt.