

243. Werner Rathje, K. Hess und M. Ulmann: Zur Bestimmung von Molekülgrößen gelöster Substanzen auf Grund der Dialysengeschwindigkeit nach H. Brintzinger.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 26. Mai 1937.)

1) Einleitung.

Durch die Arbeiten von J. H. Northrop¹⁾ und H. Brintzinger²⁾ ist nachgewiesen worden, daß die Diffusion gelöster Substanzen durch Membrane entsprechenden Gesetzen folgt wie die freie Diffusion. Im besonderen hat H. Brintzinger gezeigt, daß aus den durch „Membran-Diffusion“ experimentell ermittelten Dialysen-Koeffizienten λ nach Gl. 1 das Molekulargewicht einer unbekanntem Substanz (M_2) ermittelt werden kann, wobei λ wie bei der freien Diffusion nach Gl. 2 berechnet wird.

$$\lambda_1 \sqrt{M_1} = \lambda_2 \sqrt{M_2} = K^4 \quad (1) \qquad -\frac{dc_1}{dt} = \frac{A\lambda}{v_1} (c_1 - c_2) \quad (2)$$

(A = Fläche der Membran, c_1 und c_2 = Konzentrationen des diffundierenden Stoffes diesseits und jenseits der Membran, v_1 = Volumen der konzentrierteren Lösung.)

M_2 wird also auf das Molekulargewicht einer bekannten Substanz bezogen und kann dementsprechend nur dann als richtig betrachtet werden, wenn die Bezugsgröße M_1 als absolute Größe gesichert ist. Die zunächst nur empirisch bestätigte Gl. 1 ist unlängst von S. Mijamoto³⁾ unter Heranziehung vereinfachender Annahmen theoretisch begründet worden.

H. Brintzinger und Mitarbeiter haben die „Membran-Diffusionsmethode“ im wesentlichen benutzt, um die Lösungszustände zahlreicher anorganischer ionogener Systeme in bezug auf Dispergierung, Solvatation u. a. zu charakterisieren, J. H. Northrop zur Bestimmung von Molekülgrößen von Eiweißstoffen.

In der letzten Zeit haben H. Brintzinger und H. G. Beier⁵⁾ gezeigt, daß schon bei einfachen organischen Molekülen neben dem Molekulargewicht auch noch die chemische Konstitution von Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit und damit auf den Dialysenkoeffizienten der Moleküle ist. Es werden für K Werte zwischen 3.11 und 6.30 gefunden. Auch die Ergebnisse, die H. Brintzinger und Mitarbeiter⁶⁾ bei Stärke und Inulin mit Hilfe ihrer Methode erhalten haben, werden gegenüber den guten Erfahrungen bei den anorganischen Salzen als unsicher hingestellt. Ebenso hat F. Klages⁷⁾ einen Einfluß der Molekülstruktur auf K festgestellt; bei Alkoholen, Zuckern

¹⁾ J. H. Northrop u. M. L. Anson, Journ. gen. Physiol. **12**, 543 [1929]; J. W. McBain u. Th. H. Liu, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 59 [1931].

²⁾ H. Brintzinger u. B. Troemer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **184**, 97 [1929]; H. Brintzinger, Naturwiss. **18**, 354 [1930]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **196**, 33 [1931]; vergl. ferner auch G. Jander u. K. F. Jahr, Kolloid-Beih. **43**, 345 [1936].

³⁾ Kolloid-Ztschr. **74**, 194 [1936].

⁴⁾ K ist abhängig von der verwendeten Versuchsanordnung und im besondern der Membran, die für vergleichbare Versuche dieselbe sein muß.

⁵⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **224**, 325 [1935].

⁶⁾ H. Brintzinger, K. Maurer u. J. Wallach, B. **65**, 188 [1932], S. 189; vergl. auch H. u. W. Brintzinger, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **196**, 37 [1931].

⁷⁾ A. **520**, 71 [1935].

und Methyl-zuckern schwankt K zwischen 4.53 und 2.23. Diesen Feststellungen gegenüber muß man sich darüber im klaren sein, daß die „Membran-Diffusionsmethode“ bei organischen Substanzen, zumal wenn es sich um weittragende Entscheidungen handelt, nur mit der größten Vorsicht angewendet werden darf.

Trotzdem wird die Methode von Klages sowie auch von K. Freudenberg als besonders zuverlässig zur Untersuchung von Polyoxy-Verbindungen von unbekanntem Molekulargewicht verwendet. Nach Klages handelt es sich um eine Methode, „die alle bisher diskutierten Fehlermöglichkeiten vermeidet, also unabhängig von zwischenmolekularen Kräften ist und auf keinem osmotischen Effekt beruht“. Hält die Methode auch zukünftig in ihren apparativen Grundlagen einer Kritik stand, d. h. sind auch bei Verwendung von Cellulose-Membranen (H. Brintzinger) Störungen infolge Osmose u. a. ausgeschlossen, so beansprucht sie in der Tat ein besonderes Interesse im Vergleich mit den Ergebnissen, die nach den osmotischen Methoden (Methode der isothermen Destillation⁸⁾, Membran-Methode) zur Bestimmung von Molekulargewichten gelöster Stoffe gewonnen worden sind. Wir haben uns daher auch dieser Methode zugewandt und zunächst an wäßrigen Lösungen von α -Methylglucosid und Rohrzucker geprüft, wieweit die Grenzen ihrer Anwendbarkeit reichen und wie weit die Ergebnisse mit denen bei der Messung des osmotischen Druckes übereinstimmen.

Aus den Untersuchungen über den osmotischen Druck namentlich der letzten Zeit, in der durch Verfeinerung der Meßmethoden der Meßbereich (Konzentration, Temperatur) wesentlich erweitert werden konnte, geht hervor, daß diese Größe auch bei einfachen Stoffen in viel stärkerem Maße von der Konzentration abhängt, als zunächst angenommen worden ist. Da diese Erscheinung bei den hochpolymeren Verbindungen noch ausgeprägter ist und bekanntlich ein erhebliches Interesse beansprucht, schien es in erster Linie wichtig, nachzuprüfen, ob auch bei der Brintzinger-Methode ein Einfluß der Konzentration auf die Dialysenkonstante besteht. Ein derartiger Einfluß ist zu erwarten, wenn die in Frage stehende Abhängigkeit des osmotischen Druckes durch Änderungen der Teilchengröße bedingt ist (gegenseitige Beeinflussung der gelösten Moleküle in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung unter Bildung von Molekülkomplexen [Molekül-assoziaton]).

Die Prüfung der Dialysenkonstante auf einen derartigen Konzentrations-einfluß läßt sich nicht in der Weise durchführen, daß (wie Klages zu diesem Zweck verfährt) nur die Konzentration im Innengefäß geändert wird. Denn die bei höheren Konzentrationen möglicherweise vorhandenen Molekülkomplexe werden voraussichtlich beim Übertritt aus der Membran in das reine Lösungsmittel zerfallen und gemäß der Zerfallsgeschwindigkeit, die nach den zuverlässigen Messungen des osmotischen Druckes durch isotherme Destillation zumal bei einfachen Substanzen⁹⁾ groß sein kann, der Beobachtung auf diesem Wege entgehen.

⁸⁾ M. Ulmann, Ztschr. physik. Chem. (A) **156**, 419 [1931]; **164**, 318 [1933]; M. Ulmann, Molekülgrößenbestimmung hochpolymerer Naturstoffe, 1936, S. 135f.

⁹⁾ K. Hess u. M. Ulmann, A. **498**, 77 [1932]; M. Ulmann u. K. Hess, B. **66**, 495 [1933].

Für die Erfassung derartiger Molekülkomplexe durch den Dialysenkoeffizienten liegen die Verhältnisse aber günstiger, wenn entspr. Gl. 2 c_1 und c_2 variiert wird, zweckmäßig so, daß Δc praktisch konstant bleibt. Unsere Versuche beziehen sich dementsprechend auf die Bestimmung von λ

1) in Abhängigkeit von Δc bei Verwendung von reinem Lösungsmittel als Außenflüssigkeit,

2) in Abhängigkeit von der absoluten Konzentration bei praktisch gleichem Δc .

2) Versuchsführung.

Die benutzte Dialysier-Vorrichtung besteht aus einem oben offenen¹⁰⁾ flachen Glaszylinder (vergl. Abbild. 1i, $\varnothing = 11,5$ cm, $h = 3,5$ cm), über den mittels eines 1 cm breiten Gummiringes (g) eine wasserfeuchte, gut gewässerte¹¹⁾ Cuprophan-Membran (m)¹²⁾ in der Weise gespannt ist, daß die Membran auf der Glaswand faltenlos aufliegt und zur Vermeidung von unkontrollierbaren Änderungen der Membranfläche die untere Kante des Gummiringes genau mit der unteren Kante des Zylinders abschneidet¹³⁾.

Für den Versuch wird das Dialysiergefäß so befestigt, daß die Membran die Flüssigkeitsoberfläche der Außenflüssigkeit (a)¹⁴⁾ gerade berührt¹⁵⁾. Nachdem die Rührer (r_1 , r_2) für Innen- und Außenflüssigkeit in Gang gesetzt sind, werden etwa 100 ccm der zu dialysierenden Lösung (auf 0,5 g genau gewogen) in das Dialysiergefäß gegossen und nach etwa 3 Min., während denen die Dialyse in Gang kommt (Verdrängung von Wasser in der Membran durch Lösung), 5 g der Innenflüssigkeit zur Bestimmung der Anfangskonzentration entnommen. Flüssigkeitsentnahme und Konzentrationsbestimmung erfolgen fortlaufend etwa jede $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Stde. (Stoppuhr) 6- bis 8-mal für einen Dialysen-Versuch, um eine genügend große Zahl von Werten zur Berechnung der Dialysen-Konstante zur Verfügung zu haben. Die Dialysen-Konstanten werden entspr. Gl. 2 als $\lambda \cdot \log e$ angegeben. Die durch Flüssigkeitsentnahmen bedingte Volumverminderung ist wie bei H. Brintzinger¹⁶⁾ entspr. Gl. 3 berücksichtigt.

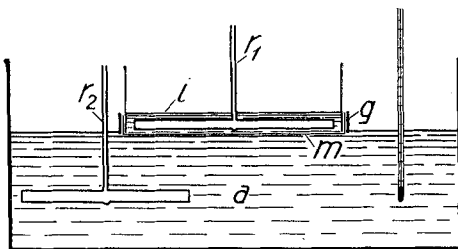


Fig. 1.

$$\lambda_1 \cdot v_1 = \lambda_2 \cdot v_2 \quad (3)$$

Konzentrationsbestimmung wie üblich interferometrisch.

¹⁰⁾ Wir haben gegenüber der Anordnung von F. Klages der Einfachheit halber offene Gefäße benutzt; Störungen durch Verdunstung haben wir nicht beobachtet.

¹¹⁾ H. u. W. Brintzinger, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **196**, 33 [1931].

¹²⁾ I. P. Bemberg A.-G., Wuppertal-Elberfeld, „Stärke 15“.

¹³⁾ Zur Prüfung der Membran auf Undichtigkeiten empfiehlt es sich, die Vorrichtung bis zum Rande mit Wasser gefüllt frei schwebend zu befestigen, wobei sich nach Abtropfen des äußerlich anhaftenden Wassers auch nach mehreren Stunden kein Wassertropfen an der Unterseite der Membran bilden soll.

¹⁴⁾ Volumen der Außenflüssigkeit 240—270 ccm im Falle $c_a > 0$ und 5000 ccm im Falle $c_a = \sim 0$.

¹⁵⁾ H. Brintzinger u. B. Troemer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **184**, 97 [1929].

¹⁶⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **168**, 150 [1927], wo der Begriff der „spezifischen Oberfläche“ (Flüssigkeitsvolumen/Membran-Oberfläche) eingeführt ist.

3) Versuchsergebnisse.

In den Tabellen bedeuten: c_i = Konzentration der Innenlösung in Gew.-%, c_a = Konzentration der Außenlösung in Gew.-%, Δc = $c_i - c_a$, λ = Dialysen-Konstante, berechnet für 100 ccm, t = Zeit in Min.

a) Δc klein, Außenflüssigkeit Wasser: In Tab. 1 sind die $\lambda \cdot \log e$ -Werte für α -Methyl-glucosid bei Konzentrationsdifferenzen Δc bis höchstens 0.187% (Wasser als Außenflüssigkeit zu Beginn der Dialyse) zusammengestellt und in Tab. 2 die Werte für $\lambda \cdot \log e$ für Rohrzucker bei Δc bis höchstens 0.13%. Aus den Versuchen geht hervor, daß unter diesen Konzentrationsverhältnissen eine befriedigende Konstanz für λ besteht. Die Werte streuen oft nicht mehr als $\pm 1\%$.

Tabelle 1. α -Methyl-glucosid in Wasser.

t	c_i	c_a	Δc	$\lambda \cdot \log e$
0	0.176	0	0.176	457
28	0.141	~ 0	0.141	456
75	0.099	0.001	0.098	461
117	0.069	0.001	0.067	457
190	0.037	0.002	0.035	460
293	0.017	0.004	0.013	
0	0.131	0	0.131	455
17	0.100	0.001	0.099	445
36	0.080	0.001	0.079	470
57	0.056	0.002	0.054	454
76	0.038	0.002	0.036	
0	0.187	0	0.187	464
19	0.133	~ 0	0.133	431
32	0.106	~ 0	0.106	465
46	0.079	0.001	0.078	469
75	0.040	0.002	0.038	

Tabelle 2. Rohrzucker in Wasser.

t	c_i	c_a	Δc	$\lambda \cdot \log e$
0	0.131	0	0.131	298
32	0.084	~ 0	0.084	296
60	0.054	~ 0	0.054	303
95	0.028	~ 0	0.024	

Tabelle 3. α -Methyl-glucosid in Wasser bei großem Δc .

t	c_i	c_a	Δc	$\lambda \cdot \log e$
0	5.58	0.01	5.57	636
9	4.65	0.02	4.63	
18	4.09	0.02	4.07	558
27	3.47	0.03	3.44	597
41	3.14	0.03	3.11	
0	5.27	0	5.27	581
17.5	3.47	0.02	3.45	518
33	2.45	0.03	2.42	560
40	2.07	0.03	2.04	

b) Δc größer, Außenflüssigkeit Wasser: Aus Tab. 3, in der die Dialysen-Koeffizienten $\lambda \cdot \log e$ für α -Methyl-glucosid in wäßrigen Lösungen bei größerem Δc zusammengestellt sind, geht hervor, daß die Koeffizienten bei größerem Δc zunehmen, d. h. daß die Substanzen mit zunehmendem Δc schneller dialysieren als nach dem Molekulargewicht und λ bei kleinem Δc zu erwarten ist (scheinbar abnehmendes Molekulargewicht mit zunehmendem Δc).

c) Δc annähernd konstant, c steigend: Nach den in Tab. 4 für α -Methyl-glucosid und in Tab. 5 für Rohrzucker zusammengestellten Ergebnissen wird mit zunehmender Konzentration eine Abnahme der Dialysen-Konstante bemerkbar. Dies geht besonders deutlich aus den in Tab. 6 und 8 in Abhängigkeit vom c bei annähernd gleichem Δc zusammengestellten Werten für $\lambda \cdot \log e$ hervor.

Tabelle 4. α -Methyl-glucosid in Wasser, dialysiert gegen Lösung verschiedener Ausgangskonzentration.

t	c_1	c_a	Δc	$\lambda \cdot \log e$
0	0.378	0.201	0.177	450
16	0.340	0.207	0.133	453
32	0.309	0.212	0.097	454
54	0.277	0.217	0.060	456
84	0.251	0.222	0.029	
0	0.555	0.428	0.127	378
15	0.534	0.434	0.100	391
45	0.498	0.441	0.057	387
76	0.478	0.448	0.030	
0	0.764	0.666	0.098	374
14	0.748	0.671	0.080	354
31	0.737	0.675	0.062	346
58	0.719	0.680	0.040	324
88	0.708	0.684	0.024	
0	0.860	0.762	0.098	393
12	0.844	0.767	0.077	357
36	0.821	0.774	0.047	283
60	0.811	0.776	0.035	180
94	0.796	0.780	0.016	

4) Zusammenfassung und Folgerungen.

α -Methyl-glucosid und Rohrzucker geben in wäßrigen Lösungen nur dann praktisch konstante Dialysen-Koeffizienten, wenn bei kleinem Δc gegen Lösungsmittel dialysiert wird. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von F. Klages ist auch bei der von uns benutzten Membran $\lambda \cdot \sqrt{M}$ für diese beiden Zuckerarten nicht konstant (für Rohrzucker $K = 2.7$, für α -Methyl-glucosid $K = 1.4^{17}$).

Wird Δc größer, so machen sich Abweichungen in der Dialysen-Konstante in Richtung größerer Werte bemerkbar (offenbar von der Substanz abhängig).

¹⁷⁾ Die Konstanten unterscheiden sich noch stärker als bei F. Klages.

Tabelle 5. Rohrzucker in Wasser, dialysiert gegen Lösung verschiedener Ausgangskonzentration.

t	c_i	c_a	Δc	$\lambda \cdot \log e$
0	0.345	0.099	0.246	254
16	0.318	0.103	0.215	276
37	0.283	0.108	0.175	233
60	0.255	0.113	0.142	244
91	0.220	0.118	0.102	225
122	0.194	0.121	0.073	
0	0.522	0.323	0.199	288
20	0.492	0.328	0.164	236
43	0.468	0.333	0.135	230
72	0.434	0.338	0.096	215
100	0.420	0.340	0.080	210
137	0.398	0.343	0.055	
0	0.710	0.530	0.180	228
22	0.687	0.535	0.152	225
54	0.656	0.540	0.116	
0	0.562	0.466	0.096	215
27	0.546	0.470	0.076	230
97	0.516	0.476	0.040	
0	0.779	0.582	0.197	276
17	0.755	0.590	0.165	255
42	0.726	0.599	0.127	256
106	0.676	0.615	0.061	248
152	0.655	0.621	0.034	
0	0.994	0.850	0.144	261
18	0.978	0.858	0.120	250
45	0.958	0.868	0.090	176
126	0.926	0.880	0.046	61
194	0.919	0.882	0.037	
0	1.674	1.500	0.174	222
34	1.635	1.514	0.121	202
76	1.601	1.527	0.074	113
146	1.581	1.536	0.045	
0	2.226	2.000	0.226	242
35	2.168	2.020	0.148	205
74	2.129	2.034	0.095	158
112	2.107	2.043	0.064	67
163	2.097	2.048	0.049	
0	1.808	1.000	0.808	262
16	1.700	1.013	0.687	265
36	1.578	1.027	0.551	270
50	1.476	1.040	0.436	

Tabelle 6. Dialysenkonstante ($\lambda \cdot \log e$) von α -Methyl-glucosid in Wasser in Abhängigkeit von der Außenkonzentration bei konstantem Δc .

c_a	Δc	$\lambda \cdot \log e$
0.000	0.156	447
~ 0	0.141	456
0.000	0.131	455
~ 0	0.133	431
0.207	0.133	453
0.408	0.127	378
0.827	0.128	358
0.001	0.090	435
0.001	0.098	461
0.001	0.100	445
~ 0	0.106	465
0.212	0.097	454
0.434	0.100	391
0.666	0.098	374
0.861	0.098	357
0.001	0.058	480
0.001	0.067	456
0.001	0.056	454
0.217	0.060	456
0.441	0.057	387
0.675	0.062	346
0.839	0.055	319

Tabelle 7. Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration für α -Methyl-glucosid in Wasser.

c in %	P in mm Hg	P/c
0.040	39.0	975
0.061	56.0	918
0.098	65.0	653
0.163	79.0	484.7
0.272	102.0	375
0.389	122.0	313.6
0.500	138.5	277

Tabelle 8. Dialysenkonstante ($\lambda \cdot \log e$) von Rohrzucker in Wasser in Abhängigkeit von der Außenkonzentration bei annähernd konstantem Δc .

c_a	Δc	$\lambda \cdot \log e$
0.000	0.131	298
0.113	0.142	244
0.333	0.135	230
0.850	0.144	261
1.500	0.121	202
2.000	0.129	158
~ 0	0.084	296
0.102	0.102	225
0.338	0.096	215
0.466	0.096	215
0.850	0.090	176
2.000	0.095	158
~ 0	0.054	303
0.343	0.055	210
0.470	0.040	230
0.850	0.046	61
1.500	0.045	113
2.000	0.049	67

Diese Beobachtung steht vermutlich mit der unlängst von V. Nowatke¹⁸⁾ gemachten Feststellung in Zusammenhang, nach der bei den Systemen Alkali-halogenid-Wasser und Harnstoff-Wasser zu Beginn der Dialyse, d. h. also, wenn Δc den höchsten Wert hat, größere, mit der Zeit abfallende Werte für λ beobachtet werden, die erst nach längerer Dialysendauer konstant werden. Nowatke erklärt die Erscheinung durch die Annahme, daß zu Beginn der Dialyse die Membran noch Wasser enthält, das erst nach längerer Zeit durch die Lösung verdrängt wird. Abgesehen davon, daß durch eine derartige Annahme die Erscheinung kaum verständlicher wird, da nicht ohne weiteres einzusehen ist, warum eine Verschiebung der für die Dialyse wirksamen Grenze Lösung-Wasser aus der Membran an die Oberfläche der Membran ein Absinken der Dialysen-Konstante zur Folge haben soll, geht aus unseren Versuchen hervor, daß die Erscheinung nicht auf den Beginn der Dialyse beschränkt bleibt, sondern fort dauert, wenn die Lösung das Wasser in der Membran sicher längst verdrängt hat, sofern Δc nur genügend groß gehalten wird (vergl. z. B. Tab. 3). Eine Erklärung für die Abhängigkeit der Dialysenkonstante von Δc läßt sich zunächst noch nicht geben. Die Erscheinung ist offenbar nicht auf α -Methyl-glucosid und Rohrzucker beschränkt,

¹⁸⁾ Kolloid-Ztschr. 75, 280 ff. [1936].

sondern wie aus den Versuchen von Nowatke und uns hervorgeht, allgemeiner Natur. Für jede Substanz muß zur Ermittlung von λ vorerst das geeignete Δc ermittelt werden, d. h. die Konzentrationsdifferenz, bei der in genügend weitem Meßbereich λ praktisch konstant bleibt.

Keine besonderen Schwierigkeiten dürfte die Erklärung für die festgestellte Abhängigkeit der Dialysenkonstante von der Konzentration bei praktisch konstantem und genügend kleinem Δc bereiten. Vergleicht man hiernit die in einer vorangehenden Mitteilung¹⁹⁾ für α -Methyl-glucosid in Wasser festgestellte Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration, gemessen nach der Methode der isothermen Destillation, dann ergibt sich, daß der mit zunehmender Konzentration erfolgenden Abnahme der Dialysenkonstante eine Abnahme des osmotischen Druckes (P/c) parallel geht (vergl. Tab. 7). Dies muß erwartet werden, wenn einerseits in dem Meßbereich der osmotische Druck ein Maß für die Zahl der Einzelteilchen in der Volumeneinheit und damit für das Teilchengewicht und andererseits auch die Dialysenkonstante eine für das Teilchengewicht charakteristische Größe ist. Die bei gleichem Δc mit zunehmender Konzentration erfolgende Abnahme des Dialysen-Koeffizienten dürfte also auf eine mit der Konzentration zunehmende Molekülvergrößerung (Komplex-Bildung, Molekül-Assoziation) zurückzuführen sein.

Wenn auch infolge des spezifischen Einflusses der chemischen Konstitution die Dialysen-Methode für organische Stoffe als eine exakte Bezugsmethode sicher nicht anwendbar ist, so geht aus den vorangehenden Versuchen doch hervor, daß die Diffusionskonstante sich in der Abhängigkeit von der Konzentration in gleichem Sinne ändert, wie der osmotische Druck. In dieser Hinsicht ergänzen und bestätigen sich qualitativ die Diffusionsmethode und die osmotischen Methoden.

Hr. Dr. Werner Rathje dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium, das ihm die Durchführung der vorliegenden Untersuchung ermöglicht hat.

244. H. Lettré, H. Barnbeck, W. Fuhst und F. Hardt: Zur Isomorphie organischer Verbindungen (II. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Allgem. Chem. Universitätslaborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1937.)

Von Grimm²⁾ wurde darauf hingewiesen, daß Atome und Pseudoatome, die durch den Hydrid-Verschiebungs-Satz zusammengefaßt werden können, bei organischen Stoffen als isomorph vertretbare Substituenten besonders häufig auftreten. Wir haben hierüber eine Untersuchung an der Benzoesäure und an substituierten Benzoesäuren durchgeführt. Als Kriterium der Isomorphie diente die Abscheidung von Mischkrystallen aus dem Schmelzfluß. Die substituierten Benzoesäuren waren *o*-, *m*- und *p*-Oxy-, Chlor-, Brom- und Methyl-benzoesäure.

¹⁹⁾ M. Ulmann, Angew. Chem. **49**, 926 [1936].

¹⁾ I. Mitteil.; Lettré, Barnbeck u. Lege, B. **69**, 1152 [1936].

²⁾ Grimm, Tittus u. Günther, Ztschr. physik. Chem. (B) **14**, 169 [1931].