

141. Werner Rathje: Zur Kenntnis der Dialyse und der Dialysenmethode nach H. Brintzinger.

[Aus d. Institut für Pflanzenernährungslehre u. Bodenbiologie d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 12. März 1938.)

I) Einleitung.

H. Brintzinger und Mitarbeiter¹⁾ nehmen in ihren Arbeiten über Molekülgrößenbestimmungen gelöster Substanzen mit Hilfe der Dialysenmethode an, daß die Diffusion gelöster Substanzen durch Membrane entsprechenden Gesetzen folgt wie die freie Diffusion. Die Moleküle bzw. die Ionen der gelösten Substanzen treten durch eine halbdurchlässige Membran mit einer Geschwindigkeit hindurch, die von ihrer Größe nach der bei der freien Diffusion gültigen Gl. 1 abhängig ist. Durch Messung dieser Dialysengeschwindigkeit λ aus der Konzentrationsabnahme nach Gl. 2, dem allgemeinen Abklingungsgesetz eines Vorganges, werden nach Gl. 3 Molekulargewichte bestimmt.

$$(1) M_1 v_1^2 = M_2 v_2^2 \quad (2) \lambda = \frac{-(\log c_t - \log c_0)}{\log e \cdot t} \quad (3) M_1 \lambda_1^2 = M_2 \lambda_2^2$$

(M_1 = Molekulargewicht einer bekannten, M_2 = Molekulargewicht einer unbekannt Substanz, v_1 , v_2 = Diffusionskoeffizienten, λ_1 , λ_2 = Dialysenkoeffizienten, c_0 , c_t = Anfangs- und Endkonzentration des dialysierenden Stoffes)

Die Methode von H. Brintzinger wird viel benutzt, sowohl in der anorganischen Chemie zur Bestimmung von Molekülgrößen gelöster Substanzen, als auch in der organischen Chemie zur Molekulargewichtsbestimmung hochmolekularer Verbindungen, und sollte auch in der Agrikulturchemie für Molekulargewichtsbestimmungen von Humussubstanzen angewendet werden.

Bei Bestimmungen von Molekülgrößen gelöster Substanzen nach der Dialysenmethode von H. Brintzinger wurden Erscheinungen beobachtet²⁾, die in einzelnen Fällen Zweifel an der Allgemeingültigkeit von Gl. 3 aufkommen ließen. Sie gaben den Anlaß zu vorliegender Untersuchung. In ihr wird der Einfluß von osmotischem und hydrostatischem Druck und der des verschiedenen Konzentrationsgefälles untersucht und die hierdurch bedingten Fehler werden behandelt. Weiterhin soll gezeigt werden, daß mit zunehmender Konzentration der Außenlösung die Dialysenkoeffizienten kontinuierlich abnehmen.

II) Versuchsanordnung.

Die benutzte Dialysiervorrichtung ist im wesentlichen dieselbe wie die von W. Rathje, K. Hess und M. Ulmann²⁾ beschriebene. Der Dialysator besteht aus einem flachen Glascylinder³⁾, über den mit Hilfe eines Gummiringes eine Cellophanmembran gespannt ist. Mit Hilfe von dünnen Drähten kann die Vorrichtung an einer Waage aufgehängt werden, um die Menge der

¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. seit 1927, besonders H. Brintzinger u. B. Troemer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **184**, 97 [1929]; H. Brintzinger, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **196**, 33 [1931]; **232**, 415 [1937]; Naturwiss. **18**, 354 [1930].

²⁾ W. Rathje, K. Hess u. M. Ulmann, B. **70**, 1403 [1937].

³⁾ $\varnothing = 11,5$ cm, $h = 5$ cm.

Innenflüssigkeit durch Wägung zu bestimmen. Die Temperatur der Lösungen wird ohne besondere Temperaturregulierung⁴⁾ auf 21—22° gehalten. Innen- und Außenflüssigkeit werden lebhaft gerührt.

III) Versuchsführung und Ergebnisse.

A) Die osmotisch bedingte Verdünnung der Innenflüssigkeit.

1) Volumenänderungen der Innenflüssigkeit während der Dialyse: Die Membran berührte wie bei H. Brintzinger gerade die Oberfläche des Außenwassers (5000 ccm). Die zu dialysierende Lösung (Natriumchloridlösung der Konzentration c_0) wurde in das Innengefäß gefüllt. Nach ungefähr 3 Min., nachdem die Dialyse in Gang gekommen war (Verdrängung von Wasser in der Membran durch Lösung), wurde sie durch Senken des Außengefäßes unterbrochen, der Dialysator zur Messung des Anfangsvolumens (v_0) der Innenflüssigkeit auf 0.5 g genau gewogen, und die Dialyse fortgesetzt. Nach einem weiteren passenden Zeitpunkt t (Stoppuhr) erfolgte noch eine Wägung zur Bestimmung des Volumens zur Zeit t (v_t), um eine Volumenänderung (Δv) festzustellen, und eine Messung der Konzentration der Innenlösung (c_t). Membranarten: I: Cuprophane⁵⁾ (20 μ dick), II: Cellophan (50 μ dick), III: Collodium⁶⁾ (100 μ dick). Die Dichte und Feinporigkeit der Membranen nimmt in der Reihenfolge I — II — III zu. t ist in Min., c_0 und c_t in Gew.-%, v_0 und v_t in g angegeben.

Tafel 1. Volumenänderungen während der Dialyse.

t ⁷⁾	Membranart	c_0	c_t	v_0	v_t	Δv
30	I	8.0	2.05	20.0	22.0	+ 2.0
30	I	1.5	0.21	20.0	20.5	+ 0.5
30	I	0.1	0.021	20.0	19.0	— 1.0
30	I	Wasser	0	20.0	18.5	— 1.5
64	II	8.0	2.31	20.0	25.5	+ 5.5
64	II	1.5	0.20	20.0	21.5	+ 1.5
64	II	0.1	0.019	20.0	20.5	+ 0.0
64	II	Wasser	0	20.0	19.5	— 0.5
308	III	8.0	2.39	20.0	28.0	+ 8.0
308	III	1.5	0.19	20.0	23.5	+ 3.5
308	III	0.1	0.022	20.0	21.5	+ 1.5
308	III	Wasser	0	20.0	19.5	— 0.5

Die aus Tafel 1 ersichtlichen Volumenvergrößerungen, die bei höheren Konzentrationen beobachtet werden, können durch osmotisch bedingtes Einsaugen, die bei niedrigen Konzentrationen und bei reinem Wasser auftretenden Volumenverminderungen durch hydrostatisch bedingtes Ausfließen erklärt

⁴⁾ Sieht man mit Nernst den osmotischen Druck als treibende Kraft der Diffusion an, so ist die Diffusionsgeschwindigkeit proportional der absol. Temperatur. Eine genauere Temperaturkonstanz ist daher nicht notwendig.

⁵⁾ I. P. Bemberg A.-G., Wuppertal-Elberfeld, Stärke „15“.

⁶⁾ Die Collodiummembran wurde nach V. Nowatke, Kolloid-Ztschr. **75**, 269 [1936], hergestellt.

⁷⁾ Die Dauer der einzelnen Dialysen wurde so abgepaßt, daß nahezu gleiche Endkonzentrationen (c_t) erreicht wurden, um vergleichbare Verhältnisse zu schaffen.

werden. Man erkennt, daß die Volumenänderung während der Dialyse außerdem von der Art der Membran abhängig ist, indem bei dichten und feinporenen Membranen bei gegebener Konzentration das osmotisch bedingte Einsaugen, bei dünnen und grobporigen Membranen das Ausfließen in den Vordergrund tritt. Der Grenzfall würde gegeben sein einerseits durch eine Membran, die eine vollkommene Filterwirkung gegenüber den gelösten Molekülen hat (z. B. Ferrocyan kupfer gegenüber Rohrzucker: Pfeffersche Zelle), andererseits durch ein großlöcheriges Sieb.

Bei den oben benutzten Membranen dürften beide Vorgänge gleichzeitig stattfinden: Infolge der Filterwirkung wird Außenwasser osmotisch eingesaugt, und gleichzeitig fließt Lösung infolge des hydrostatischen Druckes aus.

Die Annahme eines solchen Dialysenmechanismus wird durch Versuche gestützt, bei denen die Einflüsse von hydrostatischem und osmotischem Druck getrennt voneinander untersucht werden können.

2) Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die Volumenänderung: Herrscht innen und außen die gleiche Konzentration, so ist, wenn die Membran die Oberfläche der Außenflüssigkeit gerade berührt, für ein Ausfließen nur der hydrostatische Druck der Innenlösung maßgebend, der durch die Höhe h der Flüssigkeitsschicht gegeben ist, und dessen Einfluß bei verschiedenen Konzentrationen durch die in Tafel 2 zusammengestellten Versuchsergebnisse ersichtlich ist.

Tafel 2. Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die Volumenänderung.
(Membran: Cuprophan, gelöste Substanz: Natriumchlorid.)

t	h (cm)	v_0	v_t	Δv
a) Konzentration innen und außen: 8%				
30	0.2	20.0	19.0	— 1.0
30	0.5	50.0	47.0	— 3.0
30	1.0	100.0	96.5	— 3.5
b) Konzentration innen und außen: 1.5%				
30	0.2	20.0	18.5	— 2.5
30	0.5	50.0	46.0	— 4.0
30	1.0	100.0	95.5	— 4.5
c) Konzentration innen und außen: 0% (Reines Wasser)				
30	0.2	20.0	17.0	— 3.0
30	0.5	50.0	45.5	— 4.5
30	1.0	100.0	94.5	— 5.5

Aus Tafel 2 geht hervor, daß die Menge der ausfließenden Flüssigkeit mit der Höhe der Flüssigkeitsschicht zunimmt, also vom hydrostatischen Druck abhängig ist. Außerdem ist ersichtlich, daß bei gegebener Höhe die Menge der ausfließenden Flüssigkeit mit steigender Konzentration abnimmt, was auf den Einfluß der Viscosität zurückzuführen sein dürfte.

3) Einfluß des osmotischen Druckes auf die Volumenänderung: Die durch den osmotischen Druck bei verschiedener Innen- und Außenkonzentration bedingte Volumenänderung kann für sich allein untersucht werden, wenn der Einfluß des hydrostatischen Druckes dadurch ausgeschaltet wird, daß im Innen- und Außengefäß Niveaugleichheit herrscht.

Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse zeigt Tafel 3. In ihr ist außerdem die Anfangs- und Endkonzentration der Innen- und Außenlösung (c_{io} , c_{it} , c_{ao} , c_{at}), angegeben, die interferometrisch gemessen wurden.

Tafel 3. Einfluß des osmotischen Druckes auf die Volumenänderung.
(Membran: Cuprophan, gelöste Substanz: Natriumchlorid.)

t ⁷⁾	Membranart	c_{io}	c_{it}	c_{ao}	c_{at}	v_o	v_t	Δv
30	I	8.0	2.48	0	0.15	20.0	23.5	+ 3.5
30	I	1.5	0.23	0	0.030	20.0	21.5	+ 1.5
30	I	0.098	0.021	0	0.0025	20.0	21.0	+ 1.0
64	II	8.0	2.44	0	0.15	20.0	26.0	+ 6.0
64	II	1.5	0.20	0	0.03	20.0	22.0	+ 2.0
64	II	0.1	0.021	0	0.002	20.0	20.5	+ 0.5
308	III	8.0	2.52	0	0.14	20.0	28.5	+ 8.5
308	III	1.5	0.19	0	0.036	20.0	23.0	+ 3.0
308	III	0.1	0.022	0	0.0022	20.0	21.0	+ 1.0

Aus Tafel 3 ist ersichtlich, daß unter der Wirkung des osmotischen Druckes infolge der Filterwirkung der Membran nicht nur die Menge der Innenlösung zunimmt, sondern daß auch eine Diffusion von gelöstem Salz in das Außenwasser stattfindet (c_{at}).

4) Gemeinsamer Einfluß von hydrostatischem und osmotischem Druck: Aus den in den Tafeln 2 und 3 zusammengestellten Versuchen geht hervor, daß bei einer Dialyse nach der Versuchsanordnung von H. Brintzinger drei Teilvorgänge stattfinden: 1) hydrostatisch bedingtes Ausfließen, 2) osmotisch bedingtes Einsaugen, 3) Diffusion von gelöster Substanz durch die Membran.

Teilvorgang 1 und 2 bewirken zusammen, daß das Volumen der Innenlösung während der Dialyse nahezu konstant bleibt bei Anwendung von Cuprophan als Membran und Konzentrationen von etwa 0.1—3%⁸⁾ (Tafel 1). H. Brintzinger macht die Annahme, daß sich beide Vorgänge in ihrer Wirkung vollkommen aufheben, so daß kein Einsaugen und Ausfließen stattfindet: „Eine Verdünnung durch Osmose wird verhindert, wenn die Membran die Oberfläche des Außenwassers gerade berührt⁹⁾.“ Es ist aber auch denkbar, daß beide Vorgänge räumlich getrennt nebeneinander verlaufen, also einen Flüssigkeitsaustausch bewirken, wobei das Volumen konstant bleibt.

Die Klärung dieser Frage kann durch Dialysen erreicht werden, bei denen die Membran wie bei H. Brintzinger die Oberfläche der Außenflüssigkeit gerade berührt und das Außenwasser mit Methylviolett gefärbt ist. Wird bei gleichbleibendem oder sinkendem Volumen während der Dialyse beobachtet, daß die Innenlösung sich färbt, so muß ein Flüssigkeitsaustausch stattfinden. Die mengenmäßig geringen Konzentrationen des Farbstoffes dürften osmotisch ohne Einfluß auf den Dialysenmechanismus sein.

⁸⁾ H. Brintzinger arbeitet meist in diesem Konzentrationsbereich.

⁹⁾ H. Brintzinger u. B. Troemer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 184, 97 [1929].

Tafel 4. Einfluß des hydrostatischen und osmotischen Druckes.
(Membran: Cuprophan, gelöste Substanz: Natriumchlorid.)

t	c_0	c_t	c_t violett ¹⁰⁾	c_a violett ¹⁰⁾
30	1.0	0.08	0.14	0.88
30	0.1	0.019	0.07	0.88
30	Wasser	0	0	0.88

Tafel 4 zeigt, daß Außenwasser um so stärker eingesaugt wird, je höher die Salzkonzentration ist, während gleichzeitig das Flüssigkeitsvolumen abnimmt, also Innenflüssigkeit ausfließt.

Infolge dieses Flüssigkeitsaustausches werden die Werte für die Dialysengeschwindigkeit zu hoch gefunden. Der Fehler ist um so größer, je stärker sich die Innenlösung durch osmotisches Einsaugen verdünnt, und daher abhängig von der verwendeten Konzentration und Membranart. Bei den in Tafel 1 beschriebenen Dialysen mit Cuprophan als Membran, bei denen der Einfluß der Verdünnung aus Tafel 3 (Volumenzunahme unter alleiniger Wirkung des osmotischen Druckes) und Tafel 4 (Farbzunahme der Innenlösung) berechnet werden kann, beträgt der Einfluß dieses Flüssigkeitsaustausches auf den Dialysenkoeffizienten für die verwendeten Konzentrationen 2.5—7%. Bei der Errechnung von Molekulargewichten aus der Dialysengeschwindigkeit fällt dieser Fehler um so stärker ins Gewicht, je verschiedener die Molekulargewichte des Vergleichsstoffes und des zu bestimmenden Stoffes sind, da die Quadrate der Dialysengeschwindigkeiten den Molekulargewichten proportional sind.

B) Einfluß des Konzentrationsgefälles auf die Dialysengeschwindigkeit.

Teilvorgang 3, die Diffusion von gelöster Substanz durch die Membran, verläuft mit einer Geschwindigkeit, die nach dem Fickschen Gesetz dem Konzentrationsgefälle proportional ist. Dieses ist gegeben:

- 1) durch die Dicke der verwendeten Membran,
- 2) durch den Konzentrationsunterschied der Innen- und Außenlösung.

Der Einfluß der Membrandicke wird von H. Brintzinger durch vergleichende Messungen der Dialysengeschwindigkeit durch eine Glasfritte und durch eine Cellophanmembran aufgezeigt¹¹⁾. Er findet, daß die Dialysengeschwindigkeit durch die etwa 1—2 mm dicke Glasfritte viel kleiner ist als durch die 10 μ dicke Cuprophanmembran, obwohl die Glasfritte wegen ihrer bedeutend weiteren Poren (4.7—6.2 μ) viel durchlässiger ist als die Cuprophanmembran.

Den Einfluß des Konzentrationsunterschiedes der Innen- und Außenflüssigkeit auf die Dialysengeschwindigkeit zeigen die in folgender Tafel 5 zusammengestellten Versuchsergebnisse.

Zur Ausführung der Versuche wurden während der Dialysen laufend in passenden Zeitabständen (Min.) aus der Innenflüssigkeit mit einer Pipette genau 5 g Lösung ent-

¹⁰⁾ Die Farbstoffkonzentrationen wurden mit Hilfe eines Stufenphotometers nach Pulfrich bestimmt und sind in der Tafel in gemessenen Extinktionskoeffizienten angegeben, die der Konzentration proportional sind. c_t violett = Farbstoffkonzentration der Innenlösung zur Zeit t, c_a violett = Farbstoffkonzentration der Außenlösung.

¹¹⁾ H. Brintzinger u. H. Beier, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **230**, 381 [1937].

nommen und zur Konzentrationsbestimmung (c) mittels Interferometers benutzt. Vorher wurde die jeweilige Flüssigkeitsmenge durch Wägung des Dialysators auf 0.5 g genau bestimmt (v_t). Die osmotisch und hydrostatisch bedingten Volumenänderungen (Δv) der Innenflüssigkeit wurden berechnet, indem die Flüssigkeitsentnahmen berücksichtigt wurden. Die Dialysenkoeffizienten wurden wie bei H. Brintzinger nach dem allgemeinen Abklingungsgesetz (Gl. 2) berechnet und sind als $\lambda \log e$ in der Tafel angegeben. Die bei der jeweiligen Flüssigkeitsmenge ermittelten Dialysenkoeffizienten λ_v wurden wie bei H. Brintzinger¹²⁾ nach Gl. 4 auf die Menge 100 g umgerechnet (λ). Membran: Cuprophan.

$$\lambda_1 v_1 = \lambda_2 v_2 \tag{4}$$

Tafel 5. Einfluß des Konzentrationsunterschiedes auf den Dialysenkoeffizienten.

Min.	c	v_t	Δv	$\lambda_v \log e$	$\lambda \log e$
a) Natriumchlorid.					
0	7.08	90.0	+ 2.5	1339	1205
8.5	5.45	87.5	+ 1.0	1252	1098
20	3.91	83.5	+ 1.0	1249	1042
33	2.69	79.5	+ 0.5	1214	965
50.5	1.65	75.0	± 0	1281	961
72	0.875	70.0	± 0	1368	957
88.5	0.521	65.0	± 0	1488	957
101.5	0.334	59.5	- 0.5	1612	960
118	0.181	54.0	- 1.0	1748	944
133	0.099	48.0	- 1.0	2035	975
143	0.067	42.0			
b) Kaliumsulfat					
0	6.93	91.5	+ 1.0	646	591
36	4.06	87.5	+ 0.5	627	549
81	2.12	83.0	± 0	621	515
118	1.25	78.0	± 0	632	492
146	0.832	73.0	± 0	643	469
179	0.511	68.0	- 0.5	684	465
208	0.324	62.5	- 0.5	737	461
241	0.185	57.0	- 0.5	824	469
273	0.101	51.5	- 1.0	876	451
304	0.054	45.5			
c) Phosphorsäure					
0	7.15	94.0	+ 1.0	977	918
23	4.26	90.0	+ 1.0	923	831
48	2.51	86.0	+ 0.5	921	792
73	1.09	81.5	± 0	923	755
93	0.713	76.5	± 0	915	700
120	0.404	71.5	- 0.5	1088	777
143	0.227	66.0	- 0.5	1063	703
163	0.139	60.5	- 0.5	1145	696
177	0.069	55.0			

¹²⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 168, 150 [1927], wo auch der Begriff: „spezifische Oberfläche“ (Flüssigkeitsvolumen/Membranoberfläche) eingeführt ist.

Tafel 5 (Fortsetzung).

Min.	c	v_t	Δv	$\lambda_v \log e$	$\lambda \log e$
d) Rohrzucker					
0	7.07	89.0	+ 0.5	405	360
41	4.82	84.5	± 0	361	324
106	2.81	79.5	+ 0.5	343	273
226	1.09	74.0	± 0	338	250
276	0.738	69.0	— 0.5	360	249
342	0.427	63.5	— 0.5	390	248
420	0.212	58.0	— 1.0	419	243
490	0.108	52.0	— 1.0	451	234
545	0.061	46.0			
e) Harnstoff					
0	7.15	92.5	+ 1.5	1252	1160
11	5.21	89.0	± 0	1222	1089
22	3.82	85.0	+ 0.5	1187	1009
37	2.55	80.5	+ 0.5	1241	1000
54	1.57	76.0	± 0	1258	956
74	0.880	71.0	± 0	1282	982
89	0.546	66.0	— 0.5	1480	976
104	0.328	60.5	± 0	1621	982
121	0.174	55.5	— 0.5	1752	973
134	0.103	50.0	— 1.0	1861	932
147	0.059	44.0			

Alle Dialysen dieser verschiedenartigen Stoffe zeigen außer den schon behandelten Volumenänderungen die gemeinsame Erscheinung, daß bei hohen Konzentrationen große Dialysenkoeffizienten auftreten, die bei geringer werdender Konzentration allmählich kleiner werden. Eine Errechnung der Molekulargewichte aus den Dialysenkoeffizienten würde ergeben, daß das Molekulargewicht mit steigender Konzentration abnimmt. H. Brintzinger und Mitarbeiter beobachten diese Erscheinung ebenfalls, geben aber allgemein keine Erklärung dafür an und empfehlen zur „Vermeidung von Störungen“¹³⁾, mit möglichst geringen Konzentrationen zu arbeiten. Bei Dialysenversuchen mit Natriumchloridlösungen und steigenden Zusätzen von Natriumnitrat erklären sie das Anwachsen der Dialysenkoeffizienten damit, daß durch Zusatz von Fremdsalzen die Wasserhülle der Ionen verkleinert wird¹⁴⁾. In einer anderen Veröffentlichung¹⁵⁾ stellen sie zur Erklärung ähnlicher Erscheinungen die Hypothese auf, daß „die Ionen zwar eine Hydrathülle besitzen, diese wandert aber nicht mit dem Ion beim Durchtritt durch die Membran, sondern bildet sich bei jeder Bewegung desselben von neuem durch Richten der umgebenden Wassermoleküle auf das Ion“.

Das Anwachsen der Dialysenkoeffizienten mit steigender Konzentration der Innenlösung kann zwanglos dadurch erklärt werden, daß, wie aus dem Fickschen Gesetz hervorgeht, die Dialysengeschwindigkeit mit steigendem Konzentrationsgefälle wächst. Sollen Molekulargewichte mit Hilfe einer

¹³⁾ H. Brintzinger u. W. Brintzinger, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **196**, 33 [1931].

¹⁴⁾ H. Brintzinger u. B. Troemer, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **196**, 40 [1931].

¹⁵⁾ H. Brintzinger u. W. Osswald, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **222**, 312 [1935].

Dialysenmethode bestimmt werden, so ist also darauf zu achten, daß das osmotisch wirksame Konzentrationsgefälle bei den Lösungen der Vergleichssubstanz und der zu bestimmenden Substanz gleich groß ist.

C) Einfluß von steigender Konzentration der Außenlösung auf den Dialysenkoeffizienten.

H. Brintzinger und Mitarbeiter haben viele Dialysen beschrieben, bei denen die Außenflüssigkeit nicht aus reinem Wasser, sondern aus einer Lösung bestimmter Konzentration besteht. Ähnliche Versuche wurden nachgearbeitet. Ihre Ergebnisse sind in den folgenden Tafeln angegeben.

Zunächst wurde in der Innen- und Außenflüssigkeit in verschiedener Konzentration derselbe Stoff (Natriumchlorid) gelöst, um Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Stoffen auszuschließen.

Tafel 7. Einfluß von steigender Konzentration der Außenlösung auf den Dialysenkoeffizienten.

Min.	c_i ¹⁶⁾	c_a ¹⁶⁾	Δc	v	Δv	$\lambda_v \log e$	$\lambda \log e$
a) Konzentration der Außenlösung: 0.2 %							
0	7.98	0.20	7.78	91.5	+ 1.5	1341	1227
7	6.50	0.23	6.27	88.0	+ 1.0	1195	1052
17	5.02	0.26	4.76	84.0	+ 1.0	1188	985
28	3.81	0.28	3.53	80.0	— 0.5	1138	910
62	1.77	0.32	1.45	75.5	— 0.5	1205	910
122	0.615	0.341	0.274	70.0	— 1.0	1218	852
136	0.592	0.344	0.185	64.0	— 1.0	1413	905
152	0.455	0.345	0.110	58.0	— 1.5	1318	764
187	0.384	0.346	0.038	51.5			
b) Konzentration der Außenlösung: 0.5 %							
0	8.02	0.50	7.52	93.0	+ 2.0	1082	1009
20	5.11	0.55	4.56	90.0	+ 1.0	998	898
37	3.67	0.58	3.09	86.0	+ 0.5	786	676
77	2.10	0.60	1.50	81.5	± 0	789	643
137	1.110	0.607	0.503	76.5	± 0	683	523
172	0.899	0.609	0.290	71.5	— 0.5	754	539
192	0.816	0.611	0.205	66.0	— 1.0	772	509
222	0.732	0.612	0.120	60.0	— 1.0	821	443
252	0.680	0.612	0.068	0.54			
c) Konzentration der Außenlösung: 1.0 %							
0	8.53	0.99	7.54	91.0	+ 2.0	732	665
30	5.60	1.05	4.55	88.0	+ 1.0	664	573
43	3.81	1.08	2.73	84.0	+ 0.5	592	497
143	2.055	1.102	0.953	79.5	— 0.5	563	448
183	1.721	1.119	0.602	74.0	— 0.5	556	412
220	1.497	1.122	0.375	68.5	— 1.5	539	369
280	1.302	1.124	0.178	62.0	— 1.0	544	337
315	1.230	1.124	0.106	56.0	— 1.0	508	284
375	1.181	1.126	0.057	50.0			

¹⁶⁾ Die Konzentration der Innen- und Außenlösung (c_i , c_a) wird während der Dialyse laufend interferometrisch gemessen und zur Bestimmung des Konzentrationsunterschiedes (Δc) benutzt. Hieraus werden die Dialysenkoeffizienten nach Gl. 2 berechnet.

Tafel 7 (Fortsetzung).

Min.	$c_i^{16)}$	$c_a^{16)}$	Δc	v	Δv	$\lambda_v \log e$	$\lambda \log e$
d) Konzentration der Außenlösung: 2.5 %							
0	9.14	2.50	6.64	90.5	+ 1.0	572	516
30	7.01	2.54	4.47	86.5	+ 0.5	479	415
70	5.46	2.58	2.88	82.0	± 0	426	349
130	4.21	2.61	1.60	77.0	± 0	395	306
210	3.391	2.618	0.773	72.0	± 0	362	251
285	3.036	2.622	0.414	67.0	- 0.5	400	268
310	2.955	2.626	0.329	61.5	- 0.5	322	198
370	2.838	2.627	0.211	56.0	- 1.0	351	196
440	2.748	2.628	0.120	50.0	- 1.5	409	205
510	2.680	2.628	0.062	43.5			

Außer den schon in Tafel 6 behandelten Erscheinungen (große Dialysenkoeffizienten und Volumenzunahme bei hohen Konzentrationen, kleine Dialysenkoeffizienten und Volumenabnahme bei geringen Konzentrationsunterschieden) erkennt man, daß alle Dialysenkoeffizienten mit steigender Konzentration der Außenlösung sinken.

Die gleiche Erscheinung ist aus folgender Tafel ersichtlich. In ihr ist ein Versuch mit denselben Substanzen ausgeführt wie bei H. Brintzinger, unter genauer Anlehnung an seine Versuchsmethodik¹⁷⁾.

Innen- und Außenlösung haben die gleiche Kaliumsulfatkonzentration, die im Gegensatz zu H. Brintzinger, der nur mit 2-n. Kaliumsulfat arbeitet, bei den einzelnen Dialysen variiert wird. Die Innenlösung wird außerdem mit Hexammincobaltchlorid, der zu dialysierenden Substanz, versetzt. Das Volumen der Innenlösung betrug zu Beginn der Dialyse 100.5 ccm, die spezif. Oberfläche hatte also den Wert 1. Nachdem die Dialysen passende Zeiten in Gang waren, wurden sie unterbrochen, und aus der Anfangs- und Endkonzentration die Dialysenkoeffizienten berechnet. Die Konzentrationsbestimmungen des Kobalts erfolgten wie bei H. Brintzinger nach L. Malaprade¹⁸⁾.

Tafel 8. Dialysen von Hexammincobaltchlorid bei steigendem Zusatz von Kaliumsulfat.

Min.	c_{Co}''	$\lambda \log e$	Min.	c_{Co}''	$\lambda \log e$
a) Kaliumsulfatkonzentration innen und außen = 0			e) Kaliumsulfatkonzentration = 1-n.		
0	0.82	158	0	0.82	125
200	0.40		200	0.46	
b) Kaliumsulfatkonzentration = 0.1-n.			f) Kaliumsulfatkonzentration = 2-n.		
0	0.82	145	0	0.82	107
200	0.42		200	0.50	
c) Kaliumsulfatkonzentration = 0.3-n.			g) Kaliumsulfatkonzentration = 4-n.		
0	0.82	140	0	0.82	99
200	0.43		200	0.52	
d) Kaliumsulfatkonzentration = 0.5-n.					
0	0.82	130			
200	0.45				

¹⁷⁾ H. Brintzinger u. H. Osswald, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **222**, 314 [1935].

¹⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **47**, 405 [1930].

Aus den Tafeln 7 und 8 geht hervor, daß die Dialysenkoeffizienten mit steigender Konzentration kontinuierlich abnehmen, wobei es gleichgültig ist, ob sich innen und außen Lösungen des gleichen Stoffes oder verschiedener Stoffe befinden.

Das Kleinerwerden der Dialysenkoeffizienten mit steigender Konzentration der Außenlösung beobachten H. Brintzinger und Mitarbeiter ebenfalls¹⁹⁾, geben aber für die Ursachen noch keine Erklärung an. In zahlreichen Veröffentlichungen über die Existenz von komplexen Ionen und Molekülen gelöster Substanzen werden Dialysen beschrieben, bei denen Innen- und Außenflüssigkeit wechselnde Konzentrationen an Fremdelektrolyt haben, „damit das zu untersuchende Ion stets eine genügende Menge entgegengesetzt geladener Ionen in Lösung findet und elektrostatisch unabhängig von dem zugehörigen, entgegengesetzt geladenen Ion diffundieren kann“²⁰⁾. Die hierbei experimentell ermittelten Dialysenkoeffizienten dienen zur Errechnung von Molekulargewichten, die zur Aufstellung von Konstitutionsformeln von ein- und mehrschalig komplexen Ionen mit und ohne Hydratwasser benutzt werden.

Es erhebt sich die Frage, ob die Zusammenlagerung von Atomen und Ionen gerade so erfolgt, wie es das von H. Brintzinger berechnete Molekulargewicht angibt, das unter Nichtbeachtung des Flüssigkeitsaustausches und des Konzentrationsgefälles aufgestellt ist, und ob diese Komplexverbindung genau mit der aufgestellten Konstitutionsformel quantitativ entsteht. A. von Kiss äußert sich hierüber: „Über die Bindungsweise der einzelnen Komponenten des diffundierenden Ions kann die Dialysenmethode keinen Aufschluß geben. Die Zusammensetzung sowie die Konstitutionsformeln werden im Einklang mit den berechneten Ionengewichten spekulativ aufgestellt“²¹⁾. Auf Grund von Untersuchungen über Absorptionsspektren, die besonders die Konstitutionsfragen bzw. die Bindungsweise erhellen, kommt er im Falle der Sulfatverbindungen von H. Brintzinger²²⁾ zu dem Schluß, daß die nach der Dialysenmethode aufgefundenen Molekulargewichte kein Ausdruck für irgendwelche Komplexverbindungen, sondern für Ionenassoziationen sind.

Diese Ansicht von A. von Kiss kann durch die aus den Tafeln 7 und 8 und aus den Versuchsergebnissen von H. Brintzinger selbst ersichtliche Erscheinung gestützt werden, daß mit steigender Konzentration der Außenlösung die Dialysenkoeffizienten kontinuierlich abnehmen, wobei es gleichgültig ist, ob sich innen und außen Lösungen des gleichen Stoffes oder die Lösung eines Stoffes mit Fremdelektrolytzusatz befinden.

Die mit steigender Konzentration an Fremdelektrolyt allmählich kleiner werdenden Dialysenkoeffizienten dürften also auf die zunehmende Assoziation zurückzuführen sein.

IV) Zusammenfassung.

1) Das Volumen einer Lösung ändert sich während der Dialyse unter der Wirkung des hydrostatischen und osmotischen Druckes. Bei Molekül-

¹⁹⁾ H. Brintzinger u. W. Eckart, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **231**, 337 [1937].

²⁰⁾ H. Brintzinger u. C. Ratanarat, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **222**, 116 [1935].

²¹⁾ A. von Kiss, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **226**, 143 [1936].

²²⁾ H. Brintzinger u. W. Osswald, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **221**, 21 [1934].

größenbestimmungen nach der Dialysenmethode von H. Brintzinger werden hierdurch zu hohe Dialysenkoeffizienten gefunden.

2) Mit steigendem Konzentrationsgefälle erhöht sich die Dialysengeschwindigkeit. Die Bestimmungen von Molekülgrößen sind daher nur unter gleicher osmotisch wirksamer Konzentration der Vergleichssubstanz und der zu untersuchenden Substanz ausführbar.

3) Mit steigender Konzentration der Außenlösung treten kleiner werdende Dialysengeschwindigkeiten auf. Sie sind ein Ausdruck für die mit größer werdender Konzentration zunehmende Assoziation.

142. Robert Klement und Albert May: Über Ester von Sulfo Säuren, II. Mitteil.¹⁾: Abkömmlinge der Ester der Sulfo Säuren des Arsens und Antimons und Versuche zur Darstellung der „ortho“-Sulfo Säure-ester dieser Elemente.

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 16. März 1938.)

In der I. Mitteilung über die Ester von Sulfo Säuren¹⁾ ist die Darstellung derartiger einfacher Ester des Arsens und Antimons beschrieben worden. Da diese Stoffe möglicherweise chemotherapeutisch verwertbar sind, ist zu versuchen gewesen, die Eigenschaften der Ester zu verbessern. Insbesondere mußte die Empfindlichkeit gegen Wasser herabgesetzt werden, da besonders die Sulfo Säure-ester des Antimons durch Wasser zerstört werden unter Bildung von Antimonoxyd und Mercaptan: $2\text{Sb}(\text{S.R.})_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{R.SH}$. Ferner sind alle in der I. Mitteilung erwähnten Stoffe in Wasser, abgesehen von einer Zersetzung, unlöslich, und es sollte daher versucht werden, neben größerer Beständigkeit gleichzeitig Löslichkeit in Wasser zu erreichen.

Zu diesem Zweck wurden Abkömmlinge der einfachen Sulfo Säure-ester dargestellt, die im organischen Rest die Amino- bzw. die Carboxylgruppe enthalten. *p*-Amino-thiophenol lieferte bei der Reaktion mit AsCl_3 bzw. SbCl_3 keine einheitlichen Stoffe. Daher wurde die Aminogruppe durch die Acetylgruppe geschützt und freies *p*-Acetamino-thiophenol für die Umsetzungen verwendet. So wurden die Verbindungen Arsen- bzw. Antimon-trimercaptoacetanilid, $\text{As}(\text{S.C}_6\text{H}_4.\text{NH.CO.CH}_3)_3$ (I) und $\text{Sb}(\text{S.C}_6\text{H}_4.\text{NH.CO.CH}_3)_3$ (II), in Form gelblichweißer Krystalle erhalten, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer Alkohol nur sehr schwer löslich sind. Von den früher dargestellten wasserempfindlichen Sulfo Säure-estern unterscheiden sie sich jedoch wesentlich insofern, als sie in Wasser völlig beständig sind.

Als leicht zugängliche Mercapto-carbonsäure ist Thiosalicylsäure gewählt worden. Die freie Säure setzt sich leicht mit AsCl_3 unter Bildung von Arsen-trimercapto-benzoesäure, $\text{As}(\text{S.C}_6\text{H}_4.\text{CO}_2\text{H})_3$ (III), um. Diese Verbindung löst sich zwar in Wasser selbst nicht, wohl aber leicht in Natriumbicarbonat-Lösung und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von verdünnter Säure unverändert abgeschieden.

¹⁾ I. Mitteil.: R. Klement u. R. Reuber, B. 68, 1761 [1935].