

	$[\alpha]_D^{20}$ der Ausgangs-pigmente	$[\alpha]_D^{20}$ nach der Oxydation der entsprechenden Dihydroderivate	$[\alpha]_D^{20}$ der aus Neodroso-pterin erhaltenen Pigmente
Isodrosopterin	+ 2150° (c = 9 mg/100 ml)	+ 2500° (c = 17 mg/100 ml)	+ 2550° (c = 3,5 mg/100 ml)
Drosopterin	- 2400° (c = 37 mg/100 ml)	- 2900° (c = 23 mg/100 ml)	- 2200° (c = 3,5 mg/100 ml)
Neodrosopterin	0° (c = 10 mg/100 ml)	0° (c = 5 mg/100 ml)	0° (c = 3 mg/100 ml)

Als dann wurde die erste blau fluoreszierende Zone an einer Papierpulversäule von 1 cm Durchmesser und 15 cm Höhe chromatographiert. Als Eluierungsmittel diente Propanol/1-proz. Ammoniak-Lösung (2:1). Es bildeten sich zwei blau fluoreszierende Zonen, welche getrennt aufgefangen wurden. Die erste stellte noch ein Gemisch von zwei Pteridinen dar, die zweite erwies sich als 2-Amino-6-hydroxy-pteridin-8-carbonsäure. Man hat das Gemisch an einer Papiersäule mit 3-proz. NH_4Cl -Lösung chromatographiert und so die zwei Pteridine voneinander getrennt. Das erste war das HB_2 -Produkt, das zweite das 2-Amino-6-hydroxy-pteridin. Die Pteridin-8-carbonsäure und das 2-Amino-6-hydroxy-pteridin wurden durch ihre UV.-Absorptionsspektren und durch Papierchromatogramme mit üblichen Lösungsmitteln charakterisiert. Leider stand zu wenig HB_2 zur Verfügung, um ein UV.-Absorptionsspektrum zu messen. Wir konnten das Produkt nur papierchromatographisch charakterisieren.

Die IR.-Spektren (Fig. 1 und 2) wurden in KBr aufgenommen. Wir glauben, die Metallspuren, die das Neodrosopterin begleiten, für die unscharfe Bande im Gebiet 8,5 bis 10,5 μ verantwortlich machen zu können; in der Tat ist die Stärke dieser Bande proportional zur Menge dieses Metalles.

Die Analysen wurden von Herrn H. FROHOFER und Frä. H. WILD in unserem Mikroanalytischen Laboratorium ausgeführt. Herr FROHOFER hat die IR.-Spektren aufgenommen.

Zusammenfassung

Die gegenseitigen Umwandlungen des Isodrosopterins, Drosopterins, Isodrosopterins und HB_2 -Pteridins nach Reduktion und Rückoxydation wurden beschrieben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität

143. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Tristearin in Triolein nach der Kapillarmethode von R. Jeanneret¹⁾ und F. Grün

(6. VI. 58)

Im Rahmen von Untersuchungen über die «innere Beweglichkeit» von Flüssigkeiten stellte sich uns das Problem, Diffusionskoeffizienten D von diffundierenden Substanzen mit Molekulargewichten von ungefähr 1000 und darüber in viskosen Diffusionsmedien zu bestimmen. An solchen Systemen sind bis jetzt kaum Messungen durchgeführt worden. Prinzipiell stehen die be-

¹⁾ Diese Arbeit enthält einen Teil der Ergebnisse der Dissertation von Herrn R. JEANNERET.

kannten Methoden zur Verfügung; es ist aber zu bedenken, dass die zu erwartenden D-Werte klein sind und dass das Diffusionsmedium nicht – wie meistens sonst – Wasser, sondern ein viskoses Öl ist. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über Versuche, die wir am speziellen System Tristearin/Triolein bzw. Tristearin/Mandelöl nach der sogenannten Kapillarmethode durchgeführt haben.

Die Kapillarmethode wurde 1949 von ANDERSON & SADDINGTON²⁾ angegeben, 1951 von WANG³⁾ weiter ausgearbeitet und seither wiederholt angewendet. Prinzip der Methode: Man füllt eine einseitig verschlossene Kapillare mit einer Lösung der diffundierenden Substanz S im Diffusionsmedium M und taucht sie in ein grosses Volumen des reinen Diffusionsmediums. S diffundiert allmählich aus der Kapillare heraus. Aus dem Grad der Auslaugung nach einer bestimmten Zeit schliesst man bei bekannter Länge der Kapillare auf die Grösse von D.

Die mathematische Behandlung des Diffusionsvorgangs⁴⁾ führt zu folgender Beziehung (siehe z. B. CARSLAW & JAEGER⁵⁾):

$$\bar{C}(t) = \frac{2}{\pi^2} c_0 \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(\nu+1/2)^2} \exp \left[-(\nu+1/2)^2 \frac{\pi^2 Dt}{l^2} \right]. \quad (1)$$

Darin bedeuten:

- $\bar{C}(t)$ die mittlere Konzentration von S in der Kapillare zur Zeit t,
 c_0 die Konzentration in der Kapillare zur Zeit t = 0,
 D den Diffusionskoeffizienten von S in M,
 t die seit Beginn des Versuchs verstrichene Zeit und
 l die Länge der Kapillare.

Durch Abbrechen der Reihe nach dem ersten Glied erhält man die Funktion $\bar{c}(t)$:

$$\bar{c}(t) = \frac{8}{\pi^2} c_0 \exp \left(-\frac{\pi^2 Dt}{4 l^2} \right). \quad (2)$$

Sobald $t > 0,16 l^2/D$ ist, weicht $\bar{c}(t)$ von $\bar{C}(t)$ um weniger als 0,5% ab. Bei allen unseren Versuchen ist diese Bedingung erfüllt; wir ersetzen deshalb wie die anderen Autoren $\bar{C}(t)$ durch $\bar{c}(t)$.

Aus Formel (2) folgt: $D = \frac{4 l^2}{\pi^2 t} \ln \left(\frac{8 c_0}{\pi^2 \bar{c}(t)} \right).$ (3)

Daraus ergibt sich die Kapillarmethode: Man bestimmt c_0 , $\bar{c}(t)$, t und l und errechnet D auf Grund von (3).

Bei der Durchführung der Experimente können wir zwischen dem eigentlichen Diffusionsversuch und der Bestimmung der Konzentrationen vor und nach dem Versuch unterscheiden. In fast allen Anwendungen der Methode werden radioaktiv markierte diffundierende Substanzen verwendet; die Konzentrationsbestimmungen werden dadurch auf Aktivitätsbestimmungen zurückgeführt. Wir verwendeten ¹⁴C-markiertes Tristearin. Da wir mit unseren

²⁾ J. S. ANDERSON & K. SADDINGTON, J. chem. Soc. **1949**, Suppl. 381.

³⁾ J. H. WANG, J. Amer. chem. Soc. **73**, 510 (1951).

⁴⁾ Man setzt dabei voraus, dass die Konzentration von S am offenen Ende der Kapillare stets null sei. Die exakte experimentelle Realisierung dieser Bedingung ist schwierig. Siehe auch ¹²⁾.

⁵⁾ H. S. CARSLAW & J. C. JAEGER, Conductivity of Heat in Solids, Oxford University Press, London 1947, p. 79.

Einrichtungen ^{14}C nur in Form von BaCO_3 zählen können, müssen wir das Tristearin zunächst in diese Zählform überführen; dabei ergaben sich Schwierigkeiten, die zusätzliche Untersuchungen erforderten. Die Durchführung der eigentlichen Diffusionsversuche war bei uns ähnlich wie bei den anderen Autoren; selbstverständlich mussten die Dauer der Versuche und die Abmessungen der Kapillaren entsprechend den Besonderheiten unseres Systems gewählt werden.

Experimenteller Teil

a) *Versuchsdauer.* Für feste Werte von D und l ist t durch das Verhältnis $c_0/\bar{c}(t)$ bzw. durch die Grösse z gegeben, wobei

$$z = \bar{c}(t)/c_0. \quad (4)$$

Man überlegt sich, dass die Genauigkeit von D hauptsächlich durch den experimentellen Fehler von z bestimmt ist. Es ist nicht unplausibel, anzunehmen, dass bei unserer Bestimmungsmethode der absolute Fehler von z im Bereich der praktisch vorkommenden z -Werte unabhängig von z sei. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich, dass die Genauigkeit von D am grössten wird, wenn $z \approx 0,3$ ist. Letzteres ist der Fall für $t = 4 l^2/\pi^2 D$.

Begründung (siehe auch ⁶⁾): Setzen wir (4) in (3) ein, so wird

$$D = \frac{4 l^2}{\pi^2 t} \ln \left(\frac{8}{\pi^2 z} \right). \quad (5)$$

Ein Fehler bzw. eine Änderung von z um Δz bewirkt eine Änderung von D um ΔD ; es gilt

$$\Delta D = - \frac{4 l^2}{\pi^2 t} \frac{1}{z} \Delta z, \quad (6)$$

falls Δz genügend klein ist. Der relative Fehler von D wird unter Benützung von (4) und (2)

$$\frac{\Delta D}{D} = - \frac{4 l^2}{\pi^2 D t} \frac{\pi^2}{8} \exp \left(\frac{\pi^2 D t}{4 l^2} \right) \Delta z. \quad (7)$$

Als Funktion von t betrachtet besitzt $|\Delta D/D|$ für $t = 4 l^2/\pi^2 D$ ein Minimum; z ist dann, wie bereits angegeben, ungefähr gleich 0,3. Das Minimum ist nicht scharf. In Tab. I sind für einige Werte von z bzw. t die durch $|\Delta z|$ geteilten relativen Fehler von D zusammengestellt.

Tabelle I

z	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$t / \frac{4 l^2}{\pi^2 D}$	1,40	1,00	0,71	0,49	0,30
$\left \frac{\Delta D}{D} \right \frac{1}{ \Delta z }$	3,56	3,33	3,53	4,13	5,51

Bei unseren Versuchen trachteten wir danach, z zwischen 0,2 und 0,5 zu wählen.

b) *Abmessungen der Kapillaren.* Da die zu erwartenden D -Werte klein sind, müssen wir, um übermässig lange Versuchsdauern zu vermeiden, l möglichst klein wählen. Andererseits soll das Verhältnis f aus Innendurchmesser d und Länge l der Kapillare klein sein, um eine Störung durch Konvektion im Innern der Kapillare unwahrscheinlich zu machen. Da uns andere Grundlagen zur Wahl von f fehlten, haben wir an Hand der uns bekannten 12 Arbeiten zur Kapillarmethode festgestellt, dass bei 10 Autoren $f < 0,05$ ist; in einer

⁶⁾ J. E. BURKELL & J. W. T. SPINKS, Can. J. Chemistry 30, 311 (1952).

Arbeit⁷⁾ wird mit $f = 0,09$ und in einer⁸⁾ sogar mit $f = 0,15$ gearbeitet. Auf Grund dieser Angaben wählten wir $f = 0,09$ oder kleiner. Das dünnste uns zur Verfügung stehende Quarzkapillarrohr (wegen der Verwendung von Quarz siehe unten) hatte ein d von ca. $0,07$ cm. (Dünnere Kapillaren wären übrigens wohl schwierig mit dem zähen Mandelöl zu füllen.) Dies ergibt als Minimalwert für l ca. $0,8$ cm und, für $D = 10^{-7}$ cm²/sec, eine noch tragbare Versuchsdauer von ungefähr 20 Tagen.

c) *Durchführung der Versuche.* Die diffundierende Substanz ist Glycerin-tri-[1-¹⁴C]-stearat (Tristearin*⁹⁾) mit einer spezifischen Aktivität von $16,3$ μ c/mg¹⁰⁾; als Diffusionsmedium dient an Stelle des teuren Trioleins reines Mandelöl, das im wesentlichen aus Triolein besteht.

Unter leichtem Erwärmen stellen wir zunächst eine Stammlösung her. (Die Lösung war ca. $0,024$ -proz. und etwas übersättigt, das Tristearin kristallisierte jedoch innerhalb der Versuchsdauer nicht aus.) Die Kapillaren wurden aus käuflichem Quarzkapillarrohr hergestellt; sie sind am einen Ende zugeschmolzen, am anderen konisch geschliffen und fassen ca. $3,5$ μ l. Sie werden mit Hilfe einer sehr dünnen Pipette mit der Stammlösung gefüllt und enthalten dann ca. $3,2$ mg Mandelöl und $1,2 \cdot 10^{-2}$ μ c oder $0,8$ γ Tristearin*. Man befestigt je zwei Kapillaren in einem Halter aus Plexiglas und bringt sie in ein Becherglas mit ca. 300 ml reinem Diffusionsmedium, so dass sie zunächst nicht ganz in das Mandelöl eintauchen. Das Ganze wird in einem Thermostaten auf $21,00^\circ \pm 0,05^\circ$ gehalten. Nachdem sich die Temperaturen ausgeglichen haben, werden die Kapillaren zur Zeit $t = 0$ ganz eingetaucht und anschliessend sich selbst überlassen¹¹⁾. Von Zeit zu Zeit durchmischen wir das Mandelöl im Becherglas¹²⁾. Nach Ablauf der nötigen Zeit werden die Kapillaren herausgenommen; damit ist der eigentliche Diffusionsversuch beendet.

Zur Bestimmung von $\bar{c}(t)$ wird die Kapillare aussen gründlich gereinigt, in das Quarzrohr einer Mikroverbrennungsapparatur¹⁴⁾ eingeführt und ihr Inhalt im Sauerstoffstrom verbrannt; das gebildete CO₂ wird bei 80° in Ba(OH)₂-Lösung (4 Teile bei 20° gesättigte Lösung + 1 Teil Wasser) absorbiert. Man filtriert den BaCO₃-Niederschlag unter CO₂-Ausschluss heiss ab, wäscht mit heissem Wasser und anschliessend mit Aceton und zählt nach halbstündigem Trocknen bei 120° mit einem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr aus. Da, wie wir in d) zeigen werden, der Niederschlag bezüglich ¹⁴C homogen ist und da überdies die Dicke des Niederschlags mehr als 21 mg/cm² beträgt, ist die Zählgeschwindigkeit proportional der spezifischen Aktivität des BaCO₃. Diese ihrerseits ist proportional $\bar{c}(t)$.

Zur Bestimmung von c_0 verfahren wir in entsprechender Weise mit einer Probe der Stammlösung. Die Bestimmung wurde mehrere Male wiederholt, um durch Mittelwertbildung den Einfluss der Fehler zu vermindern, die bekanntlich bei ¹⁴C-Bestimmungen dieser Art leicht auftreten (Unebenheit der Niederschläge, usw.). Bei $\bar{c}(t)$ ist leider eine solche Mehrfachbestimmung nicht möglich.

7) E. FISHMAN, J. phys. Chem. **59**, 469 (1955).

8) J. W. CORBETT & J. H. WANG, J. chem. Phys. **25**, 422 (1956).

9) * bedeutet: Radioaktiv markierte Substanz.

10) Bezugsquelle: RADIOCHEMICAL CENTRE, Amersham, England.

11) Das Diffusionsmedium wird im Laufe des Versuchs inhomogen. Wir könnten dies verhindern, indem wir der Aussenlösung inaktives Tristearin in der Konzentration c_0 zusetzen. Da aber c_0 sehr klein ist, würde dies wohl auf das Resultat keinen Einfluss haben. – In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, dass durch Zusatz einer geeigneten Substanz zur Kapillarenfüllung ein Dichtegradient in der Kapillare erzeugt werden könnte; dadurch würde die Konzentrationsverteilung stabilisiert. Wir haben von dieser Möglichkeit, Konvektion in der Kapillare zu verhindern, nicht Gebrauch gemacht, weil bei uns andere Fehlerquellen wohl stärker ins Gewicht fallen.

12) Andere Autoren^{8) 9) 13)} verzichten auf Rührung von aussen, da die durch unvermeidliche kleine Temperaturgradienten erzeugten Konvektionsströme für Durchmischung der Aussenlösung und damit Erfüllung der Randbedingung (siehe 4)) sorgen.

13) E. W. HAYCOCK, B. J. ALDER & J. H. HILDEBRAND, J. chem. Phys. **21**, 1601 (1953).

14) Verbrennungsofen der Firma H. HÖSLI, Bischofszell.

d) *Untersuchungen zur Methode der Konzentrationsbestimmung.* Wir verbrennen Gemische von zwei Substanzen; die beiden Komponenten werden dabei im allgemeinen verschieden rasch mit O_2 reagieren. Da nur die eine ^{14}C enthält, ergibt sich ein CO_2 -Strom von zeitlich wechselnder Aktivität. Dementsprechend ist es möglich, dass das in verschiedenen Stadien der Verbrennung ausgefällte $BaCO_3$ verschieden aktiv ist und der Niederschlag bezüglich ^{14}C inhomogen wird. Wenn dies der Fall ist, wird die Methode unbrauchbar. Um dies abzuklären, haben wir beim System Octadecan*/Mandelöl, bei dem sich schwankende c_0 -Werte ergeben hatten, das gebildete CO_2 in drei Fraktionen aufgefangen und das erhaltene $BaCO_3$ jeweils für sich abfiltriert und ausgezählt. Die Fraktionen zeigten stark verschiedene Zählgeschwindigkeiten: Bei der ersten Fraktion war sie jeweils gross, bei der zweiten sehr klein (manchmal nur 1/10 der ersten), bei der dritten wieder grösser. Ähnliche Effekte – allerdings nicht immer so ausgeprägt – zeigten die Systeme Stearinsäure*/Mandelöl, Tristearin*/Nonylphtalat, Tristearin*/Octyladipat und Octadecan*/Nonylphtalat. Nur beim System Tristearin*/Mandelöl trat der Effekt nicht auf; die drei Niederschläge waren stets gleich aktiv. Diese letztere Mischung verbrennt also wie eine chemisch einheitliche, markierte Substanz, wohl deshalb, weil sich Mandelöl bzw. Triolein vom Tristearin nur durch je eine Doppelbindung in den C-Ketten unterscheidet.

Daraus folgt für unser Verfahren der Konzentrationsbestimmung:

1. Beim System Tristearin*/Mandelöl ist der $BaCO_3$ -Niederschlag, den wir auszählen, bezüglich ^{14}C homogen. In Übereinstimmung damit haben wir gut reproduzierbare c_0 -Werte erhalten.

2. Bei allen anderen Systemen ist zu erwarten, dass die auszählende $BaCO_3$ -Probe inhomogen ist. Dies liess sich an den Niederschlägen bestätigen: Ober- und Unterseite desselben Niederschlags zeigten oft stark verschiedene Zählgeschwindigkeiten. Der Effekt ist besonders stark bei grossen $BaCO_3$ -Mengen; bei der entsprechend langen Filtrationsdauer wirken sich die offenbar vorhandenen Unterschiede in den Sedimentationsgeschwindigkeiten der verschieden aktiven $BaCO_3$ -Anteile stark aus. Wir versuchten, im Falle von Octadecan*/Mandelöl diese Schwierigkeit zu vermeiden, indem wir inaktives Octadecan mitverbrannten. Wir näherten uns damit dem Idealfall der chemisch einheitlichen, radioaktiv markierten Substanz. Die Konzentrationsbestimmungen ergaben zwar bessere, aber immer noch stark schwankende Werte. Eine andere Massnahme wäre eine Homogenisierung des $BaCO_3$ -Niederschlags (z. B. durch Lösen und Wiederausfällen).

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse von 5 der 6 durchgeführten endgültigen Versuche (ein Versuch ist wegen Verlusten beim Aufarbeiten unbrauchbar) sind in Tab. II zusammengestellt.

Tabelle II. *Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D von Tristearin in Mandelöl.*
 $T = 21,00^\circ \pm 0,05^\circ$, $d = 0,07$ cm, $c_0^{15}) = 301,6 \pm 8,0$ Ipm (95% Vertrauenswahrscheinlichkeit), entsprechend 0,24 mg Tristearin*/g Mandelöl

Nr. des Versuchs	$\bar{c}(t)^{15})$ in Ipm	$\bar{c}(t)/c_0$ = z	l in cm	$t \cdot 10^{-6}$ in sec	$D \cdot 10^7$ in cm^2/sec
1	136	0,451	0,79	1,437	1,04
2	157	0,521	0,93	1,437	1,06
3	165	0,547	0,94	1,523	0,93
5	107	0,355	0,98	1,696	1,90
6	77	0,255	0,96	1,696	2,55

¹⁵⁾ Der Einfachheit halber in Impulsen pro Min. (Ipm) angegeben.

Aus Tab. I folgt, wenn wir für Δz den Wert 0,03 annehmen und noch den Fehler von 1 berücksichtigen, dass die D-Werte auf ca. $\pm 25\%$ genau sein dürften. Die Ergebnisse der Versuche 5 und 6 weichen von denen der Versuche 1–3 stärker ab, als auf Grund dieser Angabe zu erwarten ist. Möglicherweise sind die verhältnismässig niedrigen $\bar{c}(t)$ -Werte der Versuche 5 und 6 fehlerhaft. Immerhin haben wir keinen genügenden Grund, um sie zu verwerfen. Wir erhalten so für D mit einer Vertrauenswahrscheinlichkeit von 95% (t-Verteilung) einen Wert von $(1,50 \pm 0,88) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

Wir können also für das System Tristearin/Mandelöl einen, wenn auch ungenauen Wert von D angeben. Die Schwierigkeiten sind nicht auf die Grösse von D bzw. die besonderen Eigenschaften des Diffusionsmediums zurückzuführen; sie sind vielmehr bedingt durch die Methode der Konzentrationsbestimmung. Dadurch wird auch der Anwendungsbereich der Methode sehr beschränkt: Wir können D-Werte nur für diejenigen Systeme bestimmen, bei welchen diffundierende Substanz und Diffusionsmedium chemisch fast (oder ganz) identisch sind. Bei Benützung einer Methode zur Konzentrationsbestimmung, welche die geschilderten Mängel nicht aufweist (z. B. bei Bestimmung der Aktivität in Lösung mit einem Szintillationszähler), ist zu erwarten, dass diese Beschränkung wegfällt.

Diese Mitteilung gehört zu einem vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* subventionierten Forschungsprojekt; wir danken auch hier für die uns gewährte Unterstützung. Der eine von uns (R. J.) ist im weiteren der ESSO RESEARCH LTD., London, für die Gewährung eines Stipendiums zu grossem Dank verpflichtet.

SUMMARY

The diffusion coefficient of tristearin in triolein has been measured at 21° C by the capillary-cell technique. The concentration of the ^{14}C -tagged diffusing substance is determined by dry combustion of the solution of tristearin in triolein, and subsequent activity measurement of the BaCO_3 sample of infinite thickness. Difficulties and limitations of the method are indicated.

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel
