

Die in den Tabellen angeführten mittleren Bestimmungsfehler beruhen auf Schätzungen; es wurde dabei versucht, auch allfällige durch die begrenzte Präzision der verwendeten Geräte bedingte systematische Fehler einzubeziehen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die scheinbaren Dissoziationskonstanten einiger α -Aminodiacylhydrazine und einer Anzahl von Vergleichssubstanzen angegeben (Tabelle 1). α -Aminodiacylhydrazine sind Ampholyte mit $pK'_{A_1} \sim 7$ und $pK'_{A_2} \sim 10$; K'_{A_1} ist der protonierten α -Aminogruppe, K'_{A_2} der Diacylhydrazin-Gruppierung zuzuordnen. Dies ergibt sich

- a) aus dem Vergleich mit den Säure-Base-Eigenschaften verwandter Verbindungen,
- b) aus dem Vergleich der Dissoziationswärmen (Tabelle 2),
- c) aus dem Vergleich der Titrationskurven in Wasser und 75-proz. Äthanol (Tabelle 3).

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

268. Optische Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten

Notiz zu einer Arbeit von A. VAN TETS und HS. H. GÜNTHARD mit gleichem Titel

von **F. Grün** und **B. Marzetta**

(5. X. 61)

1. Die «Optische Methode» der genannten Autoren¹⁾ besteht darin, dass einerseits die vom Diffusionsmedium A, einer Folie, aus einem Gasraum aufgenommene Menge m der Substanz B als Funktion der Zeit t kolorimetrisch gemessen, und dass andererseits die Funktion $m(t)$ unter geeigneten Voraussetzungen über den Mechanismus der Substanz-Aufnahme und -Verteilung in A berechnet wird. Die berechnete Funktion enthält dabei als Parameter die zum Teil zunächst unbekannt Grössen, welche die verwendeten Substanzen und die Versuchsanordnung kennzeichnen. Anschliessend vergleicht man die gemessene Funktion $m(t)$, bzw. die ihr proportionale optische Dichte $D(\lambda, t)$ ²⁾ der Folie bei der Wellenlänge λ , mit der entsprechenden berechneten Funktion und ermittelt so die Werte von D und \mathfrak{D} , den Volumen- und den Grenzflächen-Diffusionskoeffizienten von B in A. Die Durchführung dieses Programmes erfordert einigen mathematischen und rechnerischen Aufwand, da die Funktion $D(\lambda, t)$ nur in Form einer unendlichen Reihe angegeben werden kann.

Wir möchten in dieser Notiz eine weitere, grundsätzlich andere Art der Auswertung solcher Experimente angeben; sie scheint uns wegen ihrer Anschaulichkeit und Einfachheit von gewissem Interesse. Unsere Methode ist allerdings im Gegensatz zu dem von den Autoren angegebenen Verfahren nicht allgemein anwendbar; sie setzt voraus, dass die Versuche und Messungen so lange fortgesetzt werden, bis

¹⁾ A. VAN TETS & HS. H. GÜNTHARD, *Helv.* **44**, 1356 (1961).

²⁾ Wir verwenden die in ¹⁾ eingeführten Bezeichnungen.

sich zwischen Folie und Gasraum bezüglich B ein Gleichgewicht eingestellt hat. Bei einzelnen Versuchen der Autoren scheint dies immerhin der Fall gewesen zu sein, und es dürfte sich, falls die Folien dünn sind, stets erreichen lassen.

2. Wir gehen davon aus, dass $m(t)$ schematisch den in Fig. 1

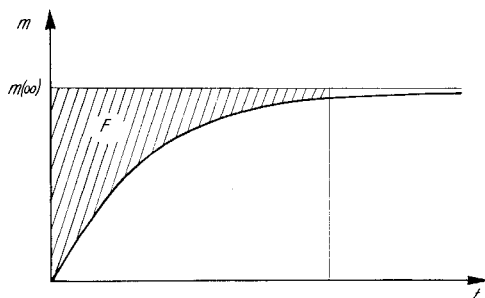


Fig. 1. $m(t)$ und $F(t)$

gezeigten Verlauf besitzt: Die Kurve nähert sich asymptotisch der dem Gleichgewichtszustand entsprechenden Geraden $m(\infty)$. Für die schraffierte Fläche $F(t)$ gilt:

$$F(t) = m(\infty) t - \int_0^t m(\tau) d\tau. \quad (1)$$

Dividieren wir $F(t)$ durch $m(\infty)$, so erhalten wir eine Grösse von der Dimension einer Zeit. Wir lassen t nach ∞ gehen und machen die Voraussetzung – sie wird sich als berechtigt erweisen –, dass F einen Grenzwert besitzt:

$$\Theta = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{F(t)}{m(\infty)} = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{m(\tau)}{m(\infty)}\right) d\tau; \quad (2)$$

Θ nennen wir Induktionszeit.

Einerseits ist nun Θ aus den Versuchen, sofern sie nur lange genug fortgesetzt werden, leicht zu ermitteln. Wir bilden aus $m(t)$, bzw. aus der ihr proportionalen Funktion $D(\lambda, t)$, durch numerische oder graphische Integration die Funktion $Y(t) = \int_0^t D(\lambda, \tau) d\tau$. Tragen wir Y gegen t graphisch auf, so erhalten wir das in

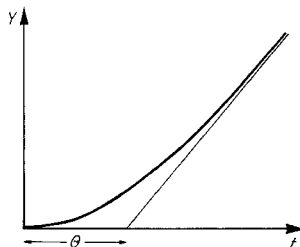


Fig. 2. Die Induktionszeit Θ

Fig. 2 gezeigte Bild: $Y(t)$ nähert sich asymptotisch einer Geraden, deren Zeitachsenabschnitt auf Grund der Definitionen (1) und (2) gleich Θ ist. Um die Asymptote und

damit Θ zu erhalten genügt es, Y für zwei hinreichend grosse Zeiten t_1 und t_2 zu bestimmen.

Andererseits kann Θ ohne weiteres berechnet werden. Aus¹⁾ (3.2–6') erhalten wir, da der Logarithmus der Transmission T proportional zu m ist,

$$1 - \frac{m(t)}{m(\infty)} = 1 - \frac{\ln T(2L, t)}{\ln T(2L, \infty)} = 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{N_m} e^{-k_m t}. \quad (3)$$

Setzt man dies in (2) ein, so erhält man

$$\Theta = 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{k_m N_m} = \frac{2L^2}{D} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\sigma_m^4 (1 + \alpha + \alpha^2 \sigma_m^2)}, \quad (4)$$

wobei

$$\sigma_m \operatorname{tg} \sigma_m = \frac{1}{\alpha} = \frac{L\mathfrak{D}}{D} \quad (5)$$

gilt. Die Summation der Reihe (4) ergibt

$$\Theta = \frac{L^2}{D} \left(\frac{1}{3} + \frac{D}{\mathfrak{D}L} \right). \quad (6)$$

Mit dieser durch ihre Einfachheit ausgezeichneten Beziehung ist die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten D und \mathfrak{D} auf die Ermittlung der Induktionszeit Θ und der Foliendicke $2L$ zurückgeführt. Dabei hat man (6) auf Messungen an zwei Folien verschiedener Dicke anzuwenden oder, falls Messungen an nur einer Folie vorliegen, mit einer geeigneten Beziehung aus ¹⁾, z. B. mit (4. 1–7), zu kombinieren.

3. Die explizite Lösung des Diffusionsproblems und die etwas umständliche Summation der Reihe (4) lassen sich umgehen. Man kann nämlich das Integral in (2), ähnlich wie wir dies in zwei früheren Arbeiten³⁾ gezeigt haben, direkt ausrechnen. Aus den Identitäten

$$C_x(L, t) = C_x(0, t) + \int_0^L C_{xx}(\xi, t) d\xi, \quad (7)$$

$$\int_0^L C(\xi, t) d\xi = L C(L, t) - \frac{L^2}{2} C_x(L, t) + \int_0^L \frac{\xi^2}{2} C_{xx}(\xi, t) d\xi, \quad (8)$$

aus der Diffusionsgleichung

$$DC_{xx}(x, t) = C_t(x, t) \quad (9)$$

und aus den Randbedingungen

$$C_x(0, t) = 0, \quad C(L, t) + \frac{D}{\mathfrak{D}} C_x(L, t) = C_0' \quad (10)$$

eliminieren wir $C(L, t)$, $C_x(0, t)$, $C_x(L, t)$ und $C_{xx}(x, t)$ und erhalten:

$$1 - \frac{m(t)}{m(\infty)} = 1 - \int_0^L \frac{C(\xi, t)}{L C_0'} d\xi = \frac{L^2}{D} \int_0^L \left(\frac{D}{\mathfrak{D}L} + \frac{1}{2} - \frac{\xi^2}{2L^2} \right) \frac{C_t(\xi, t)}{L C_0'} d\xi. \quad (11)$$

³⁾ F. GRÜN & B. MARZETTA, *Helv. Physica Acta* 32, 339 (1959); B. MARZETTA & F. GRÜN, *Helv.* 43, 1068 (1960).

Dies in (2) eingesetzt gibt, wenn wir die Reihenfolge der Integrationen vertauschen und

$$C(x, 0) = 0, \quad C(x, \infty) = C'_0 \quad (12)$$

berücksichtigen,

$$\Theta = \frac{L^2}{D} \int_0^L \left(\frac{D}{\mathfrak{D}L} + \frac{1}{2} - \frac{\xi^2}{2L^2} \right) \frac{d\xi}{L}, \quad (13)$$

und hieraus folgt (6).

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY

From sorption experiments as described by A. VAN TETS and Hs. H. GÜNTHARD a time lag can be determined which is directly related to the diffusion coefficients D and \mathfrak{D} of the system investigated.

Universitäts-Augenklinik Basel (Vorsteher: Prof. F. RINTELEN),
Wissenschaftliches Laboratorium

269. Über Steroide und Sexualhormone

223. Mitteilung¹⁾ 2)

UV.-Bestrahlung von 11-Oxo-Steroiden I Die Darstellung von 11 β , 19-Cyclo-, 9 β , 19-Cyclo- und 19-Hydroxy-5 α -pregnan-Verbindungen³⁾

von H. Wehrli, M. S. Heller⁴⁾, K. Schaffner und O. Jeger

(6. X. 61)

In einer vorangehenden Mitteilung⁵⁾ hatten wir bereits darauf hingewiesen, dass nach der UV.-Bestrahlung von 11, 20-Dioxo-pregnan-Verbindungen keine 18, 20-Cyclo-Steroide gefasst werden konnten, wie dies in Analogie zur photochemischen Isomerisierung anderer 20-Oxo-pregnan-Verbindungen^{5) 6)} hätte erwartet werden können. Immerhin fielen bei diesen Versuchen schwer auftrennbare, ölige Anteile an, in welchen IR.-spektroskopisch Hydroxylgruppen nachweisbar waren. Die zusätzliche

¹⁾ 222. Mitt.: Helv. 44, 1927 (1961).

²⁾ Diese Arbeit bildet gleichzeitig die 11. Mitteilung in der Reihe «Photochemische Reaktionen»; 10. Mitt.: Helv. 44, 1927 (1961), Fussnote ²⁾.

³⁾ Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden auszugsweise am «Symposium of Dynamic Stereochemistry» anlässlich des XVIII. I.U.P.A.C.-Kongresses in Montreal, August 1961, vorgetragen.

⁴⁾ Gegenwärtige Adresse: Albright College, Reading, Pennsylvania.

⁵⁾ H. WEHRLI, M. CEREGHETTI, K. SCHAFFNER, J. URECH & E. VISCHER, Helv. 44, 1927 (1961).

⁶⁾ (a) P. BUCHSCHACHER, M. CEREGHETTI, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, Helv. 42, 2122 (1959); (b) M. CEREGHETTI, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *ibid.* 43, 354 (1960); (c) H. WEHRLI, M. CEREGHETTI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *ibid.* 43, 367 (1960); (d) N. C. YANG & D.-D. H. YANG, Tetrahedron Letters 4, 10 (1960).