

(Luftbad) sublimiert. Smp. der langen Prismen: 148–149°. Ausbeute 28 mg. UV.-Spektrum (96-proz. Alkohol):  $\lambda_{max}$ : 251 (4,08), 291 (3,66);  $\lambda_{min}$ : 229 (3,61), 273 (3,47).

$C_{19}H_{24}ON_2$  (296,42) Ber. C 76,99 H 8,16 N 9,45% Gef. C 76,89 H 8,36 N 9,39%

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über die Isolierung und Identifizierung der 6 Indolalkaloide Kopsinin (I), 19,20-Dihydroakuammicin (II), Tubifolin (III), Tubifolidin (IV), Tubotaiwin (V) und Tuboxenin (VII) aus den Blättern von *Pleiocarpa pycnantha* (K. SCHUM.) STAFF, var. *tubicina* (STAFF) PICHON berichtet.

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich  
Department of Chemistry, University of Ibadan (West-Nigeria)

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 6. Mitteilung: B. W. BYCROFT, D. SCHUMANN, M. B. PATEL & H. SCHMID, *Helv.* **47**, 1147 (1964).
- [2] J. HUTCHINSON & J. M. DALZIEL, *Flora of West Tropical Africa*, 2. Aufl., Vol. II, p. 63 (1963).
- [3] a) M. B. PATEL, Thesis, University of London 1963; b) M. B. PATEL & J. M. ROWSON, *Planta Medica* **12**, 33 (1964).
- [4] W. D. CROW & M. MICHAEL, *Austral. J. Chemistry* **8**, 129 (1955).
- [5] a) W. G. KUMP & H. SCHMID, *Helv.* **44**, 1503 (1961); b) W. G. KUMP, D. J. LE COUNT, A. R. BATTERSBY & H. SCHMID, *Helv.* **45**, 854 (1962).
- [6] CH. KUMP & H. SCHMID, *Helv.* **45**, 1090 (1962).
- [7] CH. WEISSMANN, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* **44**, 1877 (1961).
- [8] K. BERNAUER, W. ARNOLD, CH. WEISSMANN, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* **43**, 717 (1960).
- [9] P. N. EDWARDS & G. F. SMITH, *J. chem. Soc.* **1961**, 152.
- [10] J. LÉVY, J. LE MEN & M. M. JANOT, *Bull. Soc. chim. France* **1960**, 979.
- [11] a) D. STAUFFACHER, *Helv.* **44**, 2006 (1961); b) K. BIEMANN, A. L. BURLINGAME & D. STAUFFACHER, *Tetrahedron Letters* No. **12**, 527 (1962); c) A. SANDOVAL, F. WALLS, J. N. SHOOLERY, J. M. WILSON, H. BUDZIKIEWICZ & C. DJERASSI, *Tetrahedron Letters* No. **10**, 409 (1962); d) D. SCHUMANN & H. SCHMID, *Helv.* **46**, 1996 (1963).
- [12] M. PINAR & H. SCHMID, *Liebigs Ann. Chem.* **668**, 97 (1963).
- [13] CH. KUMP, J. SEIBL & H. SCHMID, *Helv.* **47**, 358 (1964).
- [14] a) C. DJERASSI, S. E. FLORES, H. BUDZIKIEWICZ, J. M. WILSON & L. J. DURHAM; J. LE MEN, M.-M. JANOT & M. PLAT; M. GORMAN & N. NEUSS, *Proc. nat. Acad. Sci. USA* **48**, 113 (1962); b) C. DJERASSI, M. CEREGHETTI, H. BUDZIKIEWICZ, M. M. JANOT, M. PLAT & J. LE MEN, *Helv.* **47**, 827 (1964).

## 162. Osmose an nicht-semipermeablen Membranen

### III. Struktur und Lösungsmittel-Durchlässigkeit

#### von porösem Vycor-Glas

von Hans-Georg Elias und Hanspeter Schlumpf

(11. VI. 64)

**1. Einführung.** – Osmometer [1]<sup>1)</sup> mit Membranen aus porösem Vycor-Glas sind bei osmotischen Messungen aus praktischen und theoretischen Gründen interessant. Bei der Herstellung dieses Glases wird das durch Zusammenschmelzen von Siliciumdioxid, Dinatriumoxid und Dibortrioxid erhaltene Vorprodukt ausgelaut, so dass schliesslich ein poröses Glas aus ca. 96% SiO<sub>2</sub> erhalten wird [2] [3].

<sup>1)</sup> Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1516.

Die Membranen sind wegen ihrer chemischen Zusammensetzung gegen aggressive Lösungsmittel und Einwirkung höherer Temperaturen beständig, wodurch beispielsweise erstmals osmotische Messungen an Nylon 66 in Ameisensäure [1] [4] und Kresol [4] möglich wurden. Da die starren Glasmembranen ausserdem Balloneffekte verhindern, erlauben sie die Entwicklung und Prüfung dynamischer osmotischer Methoden [5], was ebenfalls aus rein praktischen Gründen, aber auch wegen des sogenannten STAVERMAN-Effektes wichtig ist. Auf Grund von Ableitungen der Thermodynamik irreversibler Prozesse postulierte STAVERMAN [6], dass bei nicht streng semipermeablen Membranen auch bei präparativ nicht feststellbarer Permeation des Gelösten (Versuchszeit null) der experimentell bestimmbare osmotische Druck geringer als der klassisch nach den Methoden der Thermodynamik reversibler Prozesse aus VAN'T HOFF-Term und Aktivitätsgliedern berechenbare ist. In der Tat ergab die experimentelle Nachprüfung [7] z. B. für Rohrzucker an den dafür nicht-semipermeablen Glasmembranen bei Ausschaltung aller Störeffekte einen um den Faktor 8 zu niedrigen osmotischen Druck. Durch gleichzeitige Messungen des osmotischen Druckes und der Konzentrationsverschiebung (die dem Fluss proportional ist) konnte inzwischen die STAVERMAN'sche Theorie auch quantitativ bestätigt werden [8].

Bei Untersuchungen der Abhängigkeit des STAVERMAN-Effektes von Lösungsmittel und Molekulargewicht des Gelösten wurde jedoch sowohl ein auffälliger Einfluss der Viskosität des Lösungsmittels als auch bei einigen Lösungsmitteln eine anomale Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten osmotischen Drucke  $\Pi/c$  beobachtet [9] [10], was inzwischen von anderer Seite bestätigt wurde [8]. Zur Aufklärung dieser Effekte wurden daher die Struktur und die Lösungsmittel-Durchlässigkeit dieser Vycor-Membranen näher untersucht.

Über die Struktur der Membran ist relativ wenig bekannt. Einerseits wurde aus Messungen der Lösungsmitteldurchlässigkeit (Wasser, Aceton) unter Annahme eines rein viskosen Fließens eine spezifische Oberfläche von  $560 \text{ m}^2/\text{ml}$  und ein Porendurchmesser von  $29 \text{ \AA}$  berechnet [2]. Aus der Permeabilität der Membran gegenüber trockener Luft ergab sich dagegen unter der Annahme eines diffusen Fließens und der Gültigkeit der KNUDSEN-Gleichung eine spezifische Oberfläche von  $1770 \text{ m}^2/\text{ml}$  und ein Porendurchmesser von  $11 \text{ \AA}$  [11]. Weitere Diffusionsmessungen unter Berücksichtigung der KNUDSEN-Gleichung ergaben für die spezifische Oberfläche Werte von  $258 \text{ m}^2/\text{ml}$  und einen Porendurchmesser von  $56 \pm 4 \text{ \AA}$  [12] [13] [14]. Die Porosität (Einheitsleervolumen pro Einheitsvolumen) wies nach Messungen mit einem Quecksilber-Porosimeter einen Wert von 0,32 auf [11]. Adsorptionsmessungen mit Stickstoff nach der BET-Methode ergaben eine spezifische Oberfläche von  $342 \text{ m}^2/\text{ml}$  [11] resp.  $258 \text{ m}^2/\text{ml}$  [13] [14] und einen Porendurchmesser von  $55 \text{ \AA}$  [11] resp.  $56 \text{ \AA}$  [13] [14]. Aus den Werten von [14] wurde von DE BOER [15] die Existenz von nicht einheitlichen Poren abgeleitet und ein Modell mit zylindrischen Poren mit kugelförmigen Erweiterungen vorgeschlagen.

Wir haben daher die Membranen durch Messungen der Lösungsmittel-Durchlässigkeit, der Mehrschichten-Adsorption von Gasen und der Lösungsmittel-Aufnahme sowie durch Elektronenmikroskopie untersucht.

**2. Experimentelles.** – 2.1. *Osmometer und Membran.* Die Lösungsmittel-Durchlässigkeiten wurden an Zweikammer-Ganzglas-Osmometern [1]<sup>2)</sup> mit fest eingebauten zylindrischen Glasmembranen von ca.  $20 \text{ cm}^2$  Fläche und Kapillardurchmessern von  $2,00 \text{ mm}$  bei  $25,00 \pm 0,02^\circ$  gemessen. Die Steighöhen wurden mit einem Kathetometer der Fa. Fuoss, Berlin, verfolgt (Ab-

<sup>2)</sup> Fa. WAGNER & MUNZ, München 2, Luisenstrasse 25.

lesegenauigkeit: 0,001 cm, noch schätzbar: 0,0002 cm). Der Fremddruck wurde von +220 bis –220 cm Wassersäule variiert; er konnte noch auf  $\pm 0,05$  cm abgelesen werden.

Zur Reinigung wurde das Membran-Osmometer mit rauchender Salpetersäure vier Tage stehengelassen, dann zwei Tage mit destilliertem Wasser gespült und anschliessend unter einer IR.-Lampe im Hochvakuum getrocknet. Beide Kammern wurden dann mehrmals mit dem zu messenden Lösungsmittel gespült und dieses anschliessend während 24 Std. unter Überdruck durch die Membran gepresst. Darauf wurde erneut gespült, gefüllt und das Osmometer vor der Messung ca. 2 Std. thermostatisiert. Die zeitliche Änderung der Steighöhen der Menisci in den beiden KPG-Kapillaren (2 mm Durchmesser) wurde durch Anlegen eines Überdruckes  $p_{man}$  an eine der beiden Kapillaren in der Nähe der Steighöhendifferenz null erzeugt. Die Korrektur für hydrostatische Druckdifferenz der beiden Flüssigkeitssäulen war daher verschwindend gering. Der Fremddruck  $p_{man}$  wurde beim Anlegen an die innere Kammer als positiv gerechnet; die Geschwindigkeit  $v_E = d\Delta h/dt$  ist daher beim Strömen von der äusseren in die innere Kammer als positiv zu rechnen. Aus Fremddruck  $p_{man}$  und Geschwindigkeit  $v_E$  kann die Eichkonstante  $K_E = p_{man}/v_E$  berechnet werden, die nach Tab. 1 erwartungsgemäss unabhängig von Grösse und Richtung des angelegten Fremddruckes ist.

Tabelle 1. Nachweis der Konstanz von  $K_E$

Lösungsmittel	$p_{man}$ g/cm <sup>2</sup>	$v_E \cdot 10^3$ cm/min	$K_E \cdot 10^{-4}$ g · min · cm <sup>-3</sup>
Dimethylformamid	–174,2	–4,278	4,072
	–119,6	–2,878	4,154
	–81,8	–1,982	4,129
	+81,2	+1,960	4,143
	+119,8	+2,883	4,157
	+174,0	+4,145	4,155
			4,145 $\pm$ 0,013
Benzol	–119,2	–8,922	1,336
	–79,8	–5,739	1,390
	+40,3	+3,114	1,294
	+79,6	+5,917	1,344
	+119,0	+9,467	1,257
	+170,9	+13,150	1,299
			1,32 $\pm$ 0,016

Aus der Eichkonstante  $K_E$  kann ein  $G$ -Wert

$$G = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot d_m}{60 \cdot g \cdot F} \cdot \frac{1}{K_E} \quad \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1} \quad (1)$$

berechnet werden, der die Apparatekonstanten eliminiert und die Durchlässigkeit auf die Einheitsfläche und -dicke der Membran normiert.  $r$  ist dabei der Kapillarradius (cm),  $d_m$  die Dicke der Membran (cm),  $g$  die Erdbeschleunigung (981 cm/s<sup>2</sup>) und  $F$  die Fläche der Membran (cm<sup>2</sup>). Der Faktor 60 dient zum Umrechnen von min auf s. Gl. (1) wurde bereits 1856 von DARCY [16] aufgestellt und später von verschiedenen Autoren in unterschiedlicher Schreibweise erneut angegeben [17] [18], möglich, dass dadurch der Zusammenhang übersehen wurde.

Setzt man schliesslich noch voraus, dass die Strömung durch die Membran ein reines Viskositätsfliessen durch echte Poren ist, so kann eine weitere Konstante, der DARCY-Koeffizient  $K_D$  [19] definiert werden, der gelegentlich auch hydraulische Leitfähigkeit [20] oder spezifische Durchlässigkeit [9] genannt wurde:

$$K_D = G \cdot \eta \quad \text{cm}^2. \quad (2)$$

Da die Membranfläche  $F$  wegen der unregelmässigen Gestalt der Membranen nicht immer leicht zu ermitteln war, wurde unter Annahme eines  $G$ -Wertes von  $0,70 \cdot 10^{-13}$  cm<sup>3</sup> · s · g<sup>-1</sup> für Dimethylformamid bei 25° [9] für jedes Osmometer über die  $K_E$ -Werte eine effektive Fläche

Tabelle 2.  $K_E$ - und  $G$ -Werte bei verschiedenen Osmometern und Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Werte von $K_E \cdot 10^{-4}$ beim Osmometer Nr.			$(K_E)_i / (K_E)_j$			$G \cdot 10^{18}$ beim Osmometer Nr.		
	1	2	3	Komb. $1/3$	Komb. $1/2$ (bzw. $3/2^*$ )	Komb. $1/2$ (bzw. $3/2^*$ )	1	2	3
Dimethylformamid	4,208 ± 0,0092	2,23 ± 0,014	4,14 ± 0,017	1,017	1,838	0,700	—	—	0,700
Heptan	1,342 ± 0,0089	0,806 ± 0,0025	1,359 ± 0,00044	0,985	1,663	2,195	1,935	—	2,133
Benzol	2,36 ± 0,024	1,30 ± 0,016	—	—	1,815	1,246	1,197	—	—
Dioxan	6,49 ± 0,071	—	6,42 ± 0,093	1,011	—	4,538	—	—	4,512
Cyclohexan	3,38 ± 0,092	—	3,24 ± 0,011	1,043	—	2,709	—	—	8,936
Schwefelkohlenstoff	1,018 ± 0,0058	—	0,99 ± 0,010	1,028	—	2,893	—	—	2,923
Mesitylen	—	1,89 ± 0,012	3,363 ± 0,0022	—	1,778*	—	8,429	—	8,620
Methanol	2,21 ± 0,013	—	2,14 ± 0,018	1,033	—	1,332	—	—	1,354
Wasser	2,54 ± 0,028	—	2,44 ± 0,015	1,041	—	1,159	—	—	1,189
Benzylalkohol	33,2 ± 0,56	—	33,1 ± 0,53	1,003	—	0,888	—	—	0,876
Aceton	1,155 ± 0,0061	—	1,096 ± 0,0057	1,053	—	2,483	—	—	2,537
Äthanol	5,01 ± 0,022	—	4,77 ± 0,028	1,050	—	5,728	—	—	5,831
Tetrachlorkohlenstoff	3,524 ± 0,0059	—	3,39 ± 0,016	1,041	—	0,814	—	—	0,822
Methylacetat	1,477 ± 0,0072	—	1,42 ± 0,011	1,039	—	1,994	—	—	2,040
Hexan	1,160 ± 0,0034	—	—	—	—	2,472	—	—	—
Nonan	—	—	2,926 ± 0,0056	—	—	—	—	—	0,950
Propanol-(1)	—	—	8,32 ± 0,028	—	—	—	—	—	0,334
Nitrobenzol	8,884 ± 0,020	—	8,70 ± 0,029	1,021	—	0,323	—	—	0,343
				1,028					
				± 0,0061					
				(= ± 0,58%)					

berechnet. Testmessungen mit Hexan unter Berücksichtigung der so bestimmten effektiven Fläche ergaben eine gute Konstanz der  $G$ -Werte (vgl. Tab. 2).

2.2. *Lösungsmittel.* Alle verwendeten Lösungsmittel wurden zunächst getrocknet und dann an einer Kolonne mit ca. 12 theoretischen Böden auf Brechungsindex-Reinheit ( $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ ) [21] rektifiziert, wobei bei Benzylalkohol, Nitrobenzol, Nonan, Mesitylen und  $N, N'$ -Dimethylformamid im Wasserstrahlvakuum gearbeitet wurde.

2.3. *BET-Messungen.* Die Messungen der Stickstoff-Adsorption nach der BET-Methode wurden freundlicherweise von Herrn Dr. B. BÖHLEN, Laboratorium für anorganisch-chemische Technologie der ETH, mit einer dort entwickelten Apparatur [22] ausgeführt.

2.4. *Elektronenmikroskopie.* Orientierende Messungen mit einem SIEMENS-Elektronenmikroskop, Modell Elmiskop I, Auflösungsgrenze ca. 20 Å, liessen bei Aufnahmen der Membran-Oberfläche und an frischen Bruchflächen nur eine sehr stark zerklüftete Struktur erkennen. Auch im Innern der Membran durch Eindiffusion entsprechender Salzlösungen niedergeschlagenes Bariumsulfat bzw. Diuranylcyanoferat erhöhten das Auflösungsvermögen nur unwesentlich. Bessere Aufnahmen konnten jedoch mit dem Elektronenmikroskop 6A der JAPAN ELECTRONIC OPTICS LABORATORY (Auflösungsgrenze 5 Å) erhalten werden, bei dem zuerst mit der Polymerabdruck-Technik ein negativer Abdruck genommen wurde, von dem dann wieder ein positiver Abdruck hergestellt und im EM. untersucht wurde.

3. **Ergebnisse.** – 3.1. *Lösungsmittel-Durchlässigkeit.* Die mittleren  $G$ -Werte der Glasmembranen für die einzelnen Lösungsmittel und deren Viskositäten [21] sind in Tab. 3 zusammengestellt. Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der  $G$ -Werte von der reziproken Viskosität der Lösungsmittel. In erster Näherung nimmt die Durchlässigkeit mit abnehmender Viskosität zu. Daraus folgt, dass der Lösungsmitteltransport durch die Glasmembranen überwiegend durch ein viskoses Fließen erfolgen muss. Die Streuung der Messpunkte um diese Gerade ist aber weit grösser als der Fehler bei der Bestimmung der  $G$ -Werte, der nach Tab. 2 durchschnittlich bei ca.  $\pm 1\%$  liegt. Die Berechnung der DARCY-Koeffizienten  $K_D$  (Spalte 4 der Tab. 3) ergibt entsprechend Streuungen zwischen  $K_D = 4,83 \cdot 10^{-16}$  und  $10,50 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>. Diese

Tabelle 3

*Durchlässigkeiten  $G$ , Viskositäten  $\eta$  und gas-kinetische Radien  $\sigma$  verschiedener Lösungsmittel bei 25°*

Lösungsmittel	$G \cdot 10^{13}$ cm <sup>3</sup> · s · g <sup>-1</sup>	$\eta \cdot 10^2$ g · s <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup>	$K_D \cdot 10^{16}$ cm <sup>2</sup>	$\sigma$ Å
Wasser	1,174	0,894	10,49	2,33
Methanol	1,343	0,545	7,31	2,64
Äthanol	0,578	1,078	6,23	3,03
Propanol-(1)	0,334	2,004	6,69	3,47
Benzylalkohol	0,088	5,483	4,84	—
Hexan	2,472	0,292	7,22	4,11
Heptan	2,191	0,390	8,55	3,86
Nonan	0,950	0,667	6,34	5,11
Cyclohexan	0,882	0,898	7,92	3,95
Benzol	1,221	0,603	7,36	3,72
Nitrobenzol	0,333	1,789	5,96	—
Mesitylen	0,843	0,702	5,92	4,49
Methylacetat	2,017	0,362	7,30	3,70
Dioxan	0,453	1,189	5,38	—
Aceton	2,510	0,316	7,93	3,34
Dimethylformamid	0,700	0,804	5,63	—
Tetrachlorkohlenstoff	0,818	0,901	7,37	3,84
Schwefelkohlenstoff	2,908	0,344	9,99	3,23

Inkonstanz zeigt an, dass die Durchlässigkeiten  $G$  ausser von der Viskosität noch von einem anderen Parameter abhängen müssen.

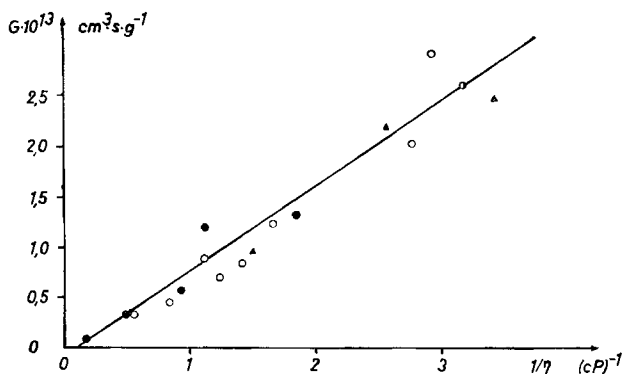


Fig. 1. Beziehung zwischen Durchlässigkeit  $G$  und reziproker Viskosität  $(1/\eta)$  für  $n$ -Alkane ( $\blacktriangle$ ), hydroxylgruppenhaltige Lösungsmittel ( $\bullet$ ), Aceton ( $\circ$ ) und kompakte polare und apolare Lösungsmittel ohne Eigenassoziation ( $\circ$ ) bei  $25^\circ$

Dieser andere Parameter könnte in der Polarität, der Polarisierbarkeit oder dem Raumbedarf der Lösungsmittelmolekeln zu suchen sein: In der Polarität, wenn die Lösungsmittelmolekeln nicht einzeln durch die Membran treten würden, in der Polarisierbarkeit, wenn noch die Wechselwirkung mit dem Membranmaterial zu berücksichtigen wäre, und im Raumbedarf, wenn die «Poren» nicht beträchtlich grösser als der Wirkdurchmesser der Lösungsmittelmolekeln sind.

Nach den weiter oben zitierten Messungen verschiedener Autoren soll der Porenradius der Glasmembranen in der Grössenordnung von 6–28 Å liegen. Er wäre damit zwar höher als die mit ca. 2–5 Å anzusetzenden Wirkradien  $\sigma$  der Lösungsmittelmolekeln (vgl. Tab. 3), aber vermutlich doch nicht gross genug, um ihren völlig ungehinderten Durchtritt zu erlauben. Nimmt man nun an, dass die Poren so beschaffen sind, dass die Lösungsmittelmolekeln nur einzeln durchtreten können, dann sollte die Durchlässigkeit ausser von der Viskosität noch vom gas-kinetischen Wirkradius der Lösungsmittelmolekeln abhängen. Die gas-kinetischen Radien bei  $25^\circ$  sind, soweit bekannt [23], in der letzten Spalte der Tab. 3 zusammengestellt.

Die Durchlässigkeit sollte naturgemäss mit abnehmendem Volumen der Lösungsmittelmolekeln zunehmen. In Fig. 2 wurde daher die Durchlässigkeit  $G$  als Funktion des Produktes aus reziproker Viskosität ( $\eta$ ) und reziprokem Raumbedarf ( $\sigma^3$ ) aufgetragen. Mit einer noch zu besprechenden Ausnahme gruppieren sich alle Messwerte eindeutig um drei Gerade und lassen sich somit durch Funktionen des Typs

$$G = [G] + b/(\sigma^3 \eta) \quad (3)$$

wiedergeben. Ausser von der Viskosität der Lösungsmittel hängt also die Durchlässigkeit der Glasmembranen tatsächlich noch vom Raumbedarf der Lösungsmittelmolekeln ab. Die DARCY-Konstanten  $K_D$  hängen somit nur von  $\sigma^{-3}$  ab.

Die vergleichsweise höchsten Durchlässigkeiten weist die Glasmembran für die  $n$ -Alkane (Hexan, Heptan, Nonan) auf, während bei gleichem Produkt aus Raumbedarf und Viskosität die Hydroxylgruppen-haltigen Lösungsmittel (Wasser, Me-

thanol, Äthanol und Propanol-(1)) die niedrigsten  $G$ -Werte aufweisen. Eine mittlere Gruppe wird durch die Lösungsmittel Cyclohexan, Benzol, Mesitylen, Methylacetat, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff gebildet. Alle Lösungsmittel dieser mittleren Gruppe weisen keine Eigenassoziation auf. Eine zwischen dieser Gruppe und der Gruppe der hydroxylhaltigen Lösungsmittel gelegene Durchlässigkeit  $G$  weist Aceton auf, dessen Neigung zu einer schwachen Eigenassoziation bekannt ist [24].

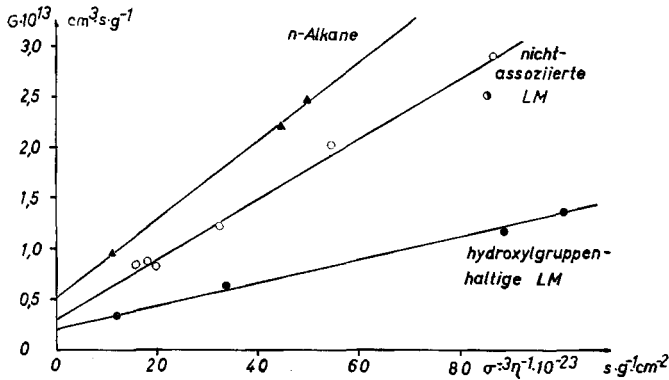


Fig. 2. Abhängigkeit der Durchlässigkeit  $G$  von  $1/(\sigma^3 \eta)$   
 $\sigma$  = gas-kinetischer Wirkradius,  $\eta$  = Viskosität

Die sich nach Gl. (3) aus den Messwerten ergebenden Konstanten  $[G]$  und  $b$  sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die  $[G]$ -Werte geben dabei die Durchlässigkeiten an, die für Lösungsmittelmolekeln mit unendlich hohen Wirkradien und/oder unendlich hoher Viskosität noch erreicht werden können. Beide Aussagen sind unmittelbar molekular verständlich und miteinander verknüpft. Eine unendlich hohe Viskosität bedeutet im Sinne der Platzwechseltheorie, dass die Sprungwahrscheinlichkeit gegen Null strebt, was naturgemäss bei sehr engen «Poren» einer starren Membran (unterhalb der Einfrier- oder Glastemperatur) zu erwarten ist. Gerade für Molekeln mit sehr hohen Wirkradien sind aber die «Poren» relativ gesehen ausserordentlich eng. Die Grössenordnung der  $[G]$ -Werte ( $2 \cdot 10^{-14}$  bis  $5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ) bestätigt übrigens die Vorhersagen von KUHN [18], dass die Durchlässigkeitsgrenze für Membranen, bei denen das Trennvermögen durch die Porengrösse bedingt wird, bei ungefähr  $G = 10^{-13}$  bis  $10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$  liegen soll.

Eine Interpretation der  $b$ -Werte, wie auch der numerischen Grösse der  $[G]$ -Werte in Abhängigkeit vom Lösungsmitteltyp, kann vorläufig nicht gegeben werden. Auffällig sind die praktisch ganzzahligen Werte von  $[G]$ .

Tabelle 4.  $[G]$ - und  $b$ -Werte der verschiedenen Lösungsmittelgruppen

Lösungsmittel-Typ	$[G] \cdot 10^{14}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$	$b \cdot 10^{38}$ $\text{cm}^5$
Hydroxylgruppen-haltige	$1,99 \pm 0,075$	$1,13 \pm 0,009$
nichtassoziierte	$3,0 \pm 0,25$	$3,0 \pm 0,12$
n-Alkane	$4,9 \pm 0,28$	$3,89 \pm 0,091$

3.2. *Temperaturabhängigkeit der Durchlässigkeit.* Um einen weiteren Einblick in den Mechanismus des Lösungsmitteltransportes durch Glasmembranen zu erhalten, wurde die Temperaturabhängigkeit der Durchlässigkeit untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 wiedergegeben. Tab. 5 enthält ferner nach Literaturangaben die entsprechenden Viskositäten der Lösungsmittel, wobei teilweise interpoliert wurde.

Tabelle 5. *Temperaturabhängigkeit der Durchlässigkeiten  $G$  und der Viskositäten  $\eta$* 

Lösungsmittel	$G \cdot 10^{13}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$			$\eta \cdot 10^2$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		
	25°	35°	45°	25°	35°	45°
Wasser	1,174	1,369	1,701	0,894	0,723	0,599
Methanol	1,343	1,607	1,886	0,545	0,487	0,432
Äthanol	0,578	0,727	0,924	1,078	0,907	0,759
Propanol-(1)	0,334	0,412	0,544	2,004	1,567	1,259
Benzylalkohol	0,088	0,122	0,176	5,480	4,027	3,008
Hexan	2,472	2,795	3,157	0,292	0,276	0,257
Heptan	2,191	2,366	2,665	0,390	0,357	0,324
Nonan	0,950	1,122	1,358	0,667	0,586	0,519
Cyclohexan	0,882	1,021	1,207	0,898	0,759	0,653
Benzol	1,221	1,532	1,794	0,603	0,531	0,468
Tetrachlorkohlenstoff	0,818	0,922	1,155	0,901	0,785	0,692
Methylacetat	2,017	2,257	2,502	0,362	0,335	0,309

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität lässt sich bekanntlich nach GUZMAN [25] für normale, d. h. nicht assoziierte Flüssigkeiten durch

$$\eta = A \cdot \exp(B/T) \quad (4)$$

wiedergegeben.  $A$  und  $B$  sind dabei Konstanten und  $T$  die absolute Temperatur. Nach der Platzwechseltheorie [26] kann bei kleiner Schubspannung dieser Gleichungstyp auch durch

$$\eta = (6 kT / j_0 l^3) \exp(E_\eta / RT) = A_\eta \exp(E_\eta / RT) \quad (5)$$

interpretiert werden, wobei  $k$  die BOLTZMANN'sche Konstante,  $j_0$  die Sprunghöhe (Platzwechsel pro s),  $l$  die mittlere Sprungweglänge und  $E$  die Aktivierungsenergie sind. Die Gl. (4) und (5) können als Näherungsformeln auch bei assoziierten Flüssigkeiten verwendet werden, wenn das Temperaturintervall genügend eng ist.

Da die Durchlässigkeit  $G$  reziprok proportional der Viskosität ist, kann deren Temperaturabhängigkeit in analoger Weise durch

$$(1/G) = (1/A_G) \exp(E_G / RT) \quad (6)$$

beschrieben werden, wobei  $E_G$  als Aktivierungsenergie der Durchlässigkeit und  $A_G$  als die entsprechende Aktionskonstante bezeichnet werden kann. Die Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten der Durchlässigkeit sind in Tab. 6 wiedergegeben und den Aktivierungsenergien  $E_\eta$  und Aktionskonstanten  $A_\eta$  der Viskosität gegenübergestellt.

Nach Tabelle 6 schwanken die Aktivierungsenergien  $E_G$  für die Durchlässigkeit zwischen 2,1 und 6,4 kcal/mol und sind damit in gleicher Grössenordnung, aber in der Regel doch eindeutig höher als die Aktivierungsenergien des viskosen Fließens,



Tabelle 6. Aktivierungsenergien  $E_G$  und  $E_\eta$  und Aktionskonstanten  $A_G$  und  $A_\eta$  der Lösungsmittel-durchlässigkeit bzw. der Viskosität, bezogen auf 35°

Lösungsmittel	Aktivierungsenergien		Aktionskonstanten		$E_G - E_\eta$ kcal/mol	$A_G \cdot A_\eta \cdot 10^{15}$ cm <sup>2</sup>
	$E_G$ kcal/mol	$E_\eta$ kcal/mol	$A_G \cdot 10^{11}$ cm <sup>3</sup> ·s·g <sup>-1</sup>	$A_\eta \cdot 10^4$ g·cm <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>		
Methanol	3,20	2,39	2,87	1,05	0,81	3,01
Wasser	3,47	3,77	3,80	0,16	-0,30	0,61
Äthanol	4,33	3,41	8,24	0,36	0,92	2,97
Propanol-(1)	4,71	4,39	7,91	0,13	0,32	1,03
Benzylalkohol	6,39	5,78	39,06	0,034	0,61	1,33
Hexan	2,28	1,41	1,12	2,80	0,87	3,14
Heptan	2,30	1,90	0,95	1,54	0,40	1,46
Nonan	3,36	2,39	2,61	1,22	0,97	3,18
Methylacetat	2,06	1,54	0,64	2,74	0,52	1,75
Benzol	3,56	2,49	5,07	0,93	1,07	4,72
Cyclohexan	3,20	3,04	1,83	0,55	0,16	1,01
Tetrachlorkohlenstoff	3,36	2,46	2,31	1,44	0,90	3,33

die sich zwischen 1,4 und 5,8 kcal/mol bewegen. Lediglich beim Wasser ist die Aktivierungsenergie der Durchlässigkeit geringer als die Aktivierungsenergie der Viskosität. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Aktivierungsenergien wie auch den Aktionskonstanten der Durchlässigkeit der Hydroxylgruppen-haltigen gegenüber den nicht-Hydroxylgruppen-haltigen Lösungsmitteln scheint aber nicht zu bestehen.

Wie Fig. 3 zeigt, besteht zwischen der Aktivierungsenergie der Durchlässigkeit  $E_G$  und dem reziproken Wert des Produktes aus Raumbedarf und Viskosität  $((\sigma^3\eta)^{-1})$  eine eindeutig lineare Beziehung. Im Gegensatz zur Abhängigkeit der Durchlässigkeit  $G$  selbst von diesem Parameter lassen sich hier jedoch nur zwei Gruppen von Lösungsmitteln unterscheiden: solche mit und ohne Hydroxylgruppen.

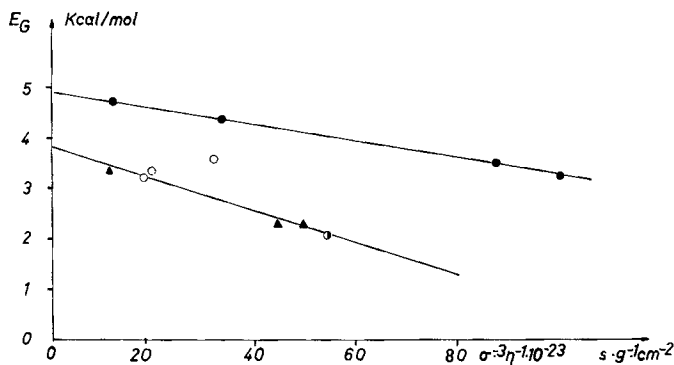


Fig. 3. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Durchlässigkeit  $E_G$  vom Produkt  $1/(\sigma^3\eta)$  für Messungen an Hydroxylgruppen-haltigen Lösungsmitteln (●), n-Alkanen (▲), Aceton (◐) und verschiedenen Lösungsmitteln (○)

$\sigma$  = gas-kinetischer Wirkradius,  $\eta$  = Viskosität

Aktivierungsenergie  $E_G$  und Aktionskonstante  $A_G$  der Durchlässigkeit von Membranen sind zweifellos komplexe Grössen, da sie ausser von der Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Lösungsmittel noch von der Änderung der Wechsel-

wirkung der Lösungsmittel mit der Membran abhängen. Obwohl daher *a priori* kein einfacher Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie  $E_G$  und Aktionskonstante  $A_G$  zu erwarten ist, besteht nach Fig. 4 jedoch gleichwohl eine einfache Beziehung zwischen diesen beiden Grössen. Sie lässt sich durch

$$(1/A_G) = (1/A_G^0) \exp(a E_G) \quad (7)$$

mit den empirischen Konstanten  $a = 0,962 \text{ mol/kcal}$  und  $A_G^0 = 9,286 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$  beschreiben. Ein Einfluss der chemischen Konstitution der Lösungsmittel ist nicht feststellbar.

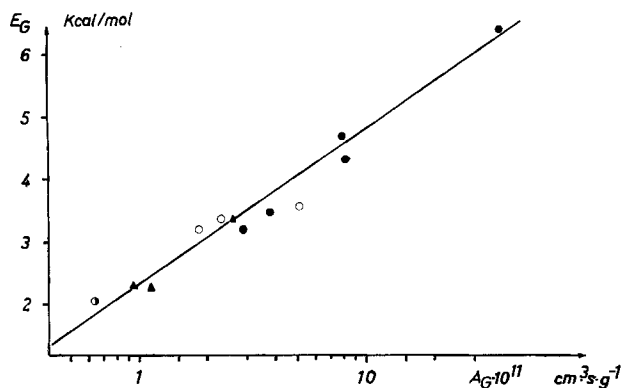


Fig. 4. Beziehung zwischen Aktivierungsenergie  $E_G$  und Aktionskonstante  $A_G$  der Durchlässigkeit für n-Alkane ( $\blacktriangle$ ), Hydroxylgruppen-haltige Lösungsmittel ( $\bullet$ ), Aceton ( $\circ$ ) und andere apolare und polare Lösungsmittel ohne Eigenassoziation ( $\circ$ )

Eine solche Beziehung zwischen dem Logarithmus der Aktionskonstanten und der Aktivierungsenergie ist beim viskosen Fließen für einzelne Stoffklassen schon lange bekannt [27] und kann dort leicht durch die Platzwechseltheorie der Viskosität gedeutet werden [28]. Die Aktivierungsenergie der Viskosität  $E_\eta$  gibt die Arbeit an, die gegen die Nachbarmolekeln zu leisten ist, zuzüglich der Arbeit zur Bildung eines entsprechend grossen Loches. Die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens sollte daher mit dem Molekelvolumen zunehmen. Andererseits ist aber nach Gl. (5) die Aktionskonstante reziprok proportional der dritten Potenz der mittleren Sprungweglänge  $l$ , die wiederum gleich dem Molvolumen gesetzt werden kann. Je grösser also das Molvolumen, um so kleiner ist die Aktionskonstante, um so grösser ist aber andererseits die Aktivierungsenergie.

Die Durchlässigkeit von Membranen kann ebenfalls durch die Platzwechseltheorie interpretiert werden. Dabei ist jedoch ausser der Temperaturabhängigkeit der Viskosität noch diejenige der Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem Membranmaterial zu berücksichtigen. Den relativen Einfluss der letztgenannten Grösse kann man durch eine Kombination der Gleichungen für die Temperaturabhängigkeit von Durchlässigkeit (6) und Viskosität (5) erfassen:

$$\eta G = K_D = A_\eta A_G \exp(-(E_G - E_\eta)/RT) = A_K \exp(E_K/RT) . \quad (8)$$

Da lineare Beziehungen zwischen den Logarithmen der Aktionskonstanten und den Aktivierungsenergien sowohl für die Viskosität  $\eta$  als auch für die Durchlässig-

keit  $G$  bestehen, überrascht die entsprechende Beziehung zwischen dem Logarithmus der Aktionskonstanten  $A_K$  und der Aktivierungsenergie  $E_K$  der DARCY-Konstanten  $K_D$  nicht.

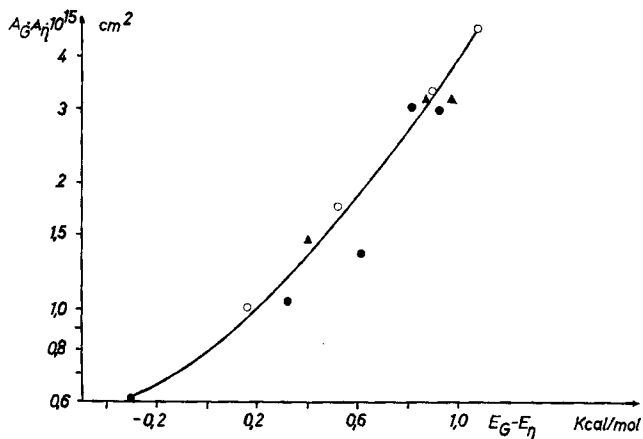


Fig. 5. Beziehung zwischen Aktionskonstante  $A_G A_\eta$  und Aktivierungsenergie  $E_G - E_\eta$  des DARCY-Koeffizienten  $K_D$

3.3. Lösungsmittel- und Gas-Aufnahme. Aus Messungen der Stickstoff-Adsorption ergab sich ein spezifisches Porenvolumen von 0,209 ml/g, eine spezifische innere Oberfläche von  $150 \text{ m}^2/\text{g} = 322 \text{ m}^2/\text{ml}$ , ein Zahlenmittel des Porendurchmessers von 56 Å und ein häufigster Porendurchmesser von 54 Å. Die Werte stimmen ausgezeichnet mit denen von SCHWERTZ [11] überein, der eine spezifische innere Oberfläche von  $342 \text{ m}^2/\text{ml}$  und ein Zahlenmittel des Porendurchmessers von 55 Å fand. In seiner inneren Struktur entspricht das poröse Vycor-Glas demnach etwa einem mittleren Silicagel. Die relativ eng beieinander liegenden Werte für die Porendurchmesser zeigen weiterhin, dass die Verteilungskurve der Porendurchmesser eng sein muss. Dieser Befund ist für die praktische Osmometrie von ziemlicher Bedeutung, da demnach eine recht scharfe obere Durchlässigkeitsgrenze für Molekeln einer polymerhomologen Reihe existieren sollte.

Ein weiterer Hinweis über die Feinstruktur der Membranen lässt sich durch kombinierte Messungen der Durchlässigkeit und der Flüssigkeitsaufnahme nach der Methode von GUÉROUT [29] gewinnen. Hierbei wird angenommen, dass die verfügbare Porenfläche  $\pi r^2$  einen Bruchteil  $\nu$  der Gesamtfläche  $F$  der Membran beträgt:

$$\pi r^2 = \nu F . \tag{9}$$

Durch Kombination der POISEUILLE'schen Viskositätsgleichung mit der Gleichung für die Durchlässigkeit von Membranen gegenüber Lösungsmitteln kann dann unter der Annahme gerader, zylindrischer Poren [17] über

$$r = (8 K_D / \nu)^{0.5} \tag{10}$$

der Porenradius  $r$  berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengestellt. Der Ausnutzungsgrad  $\nu$  wurde dabei aus 6–8 Messungen an trockenen und mit Lösungsmitteln imbibitierten Membranen über deren Gewichte  $g$

$$\nu = (g_{\text{nass}} - g_{\text{trocken}}) / g_{\text{nass}} \tag{11}$$

bestimmt, wobei der mittlere Fehler der Einzelmessung im Mittel  $\pm 0,10\%$  betrug.

Aus Tab. 7 geht hervor, dass der nach dieser Methode berechnete mittlere Porenradius bei 38,3 Å liegt. Er ist somit beträchtlich höher als der sich aus den BET-Messungen ergebende Radius von 28 Å.

Tabelle 7. Berechnung der Porenradien  $r$  aus Durchlässigkeit und Flüssigkeitsaufnahme

Lösungsmittel	$\nu \cdot 10^2$	$K_D \cdot 10^{16}$ cm <sup>2</sup>	$r$ Å
Wasser	5,840 ± 0,0080	10,49	37,9
Benzol	4,698 ± 0,0028	7,36	35,4
Methanol	4,360 ± 0,0045	7,31	36,6
Heptan	3,665 ± 0,0036	8,55	43,2
			38 ± 1,6

**4. Diskussion.** – Die Messergebnisse scheinen auf den ersten Blick teilweise widersprechend zu sein. So zeigten die Lösungsmitteldurchlässigkeiten, dass der Durchtritt durch die Membran in erster Linie durch ein viskoses Fließen erfolgt und erst in zweiter Linie durch die Wirkradien und in dritter Linie durch die chemische Konstitution der Lösungsmittel beeinflusst wird. Andererseits ist der aus Stickstoffadsorptions-Messungen nach der BET-Methode [30] berechenbare Porendurchmesser von 56 Å so gross, dass zumindest kein Einfluss der chemischen Konstitution und nur ein geringer der Dimensionen der Lösungsmittelmolekeln zu erwarten ist. Die nach den verschiedenen Methoden ermittelten Porenradien, spezifischen Oberflächen und Porendichten zeigen ebenfalls keine Übereinstimmung (Tab. 8).

Tabelle 8. Strukturdaten der Vycor-Glasmembranen nach Literaturdaten und eigenen Messungen

Methode	Porenradius Å	Spez. Oberfläche m <sup>2</sup> /ml	Porendichte 10 <sup>-9</sup> /cm <sup>2</sup>
Lösungsmittelaufnahme unter Annahme zylindrischer Poren	38	—	—
Stickstoff-Adsorption (BET-Verfahren)			
Zahlenmittel	28, 27,5 [11] 28 [13] [14]	322, 342 [11] 258 [13] [14]	1340 [11]
häufigster Wert	27		
Viskoses Fließen			
verschiedener Lösungsmittel ( $G \rightarrow 0$ )	4,5–6		
Wasser, Aceton	15 [2]	560 [2]	4500 [2]
Diffuses Fließen	5,5 [11] 28 ± 2 [12] [13]		
Elektronenmikroskopie	8,5–15		

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Fig. 6) klären das Bild. Man erkennt einige wenige kanalähnliche Anordnungen, die besonders dicht von spaghettiartigen Gebilden besetzt sind. Ein grosser Teil dieser «Spaghetti» befindet sich zwischen den «Kanälen». Der Lösungsmitteltransport muss in irgendeiner Weise mit diesen «Spaghetti» verknüpft sein. Der Anteil der Spaghetti-Strukturen an der Gesamtoberfläche ist nur gering, so dass der aus der Lösungsmittelaufnahme ermittelte geringe Ausnutzungsgrad  $\nu$  von 3,7–5,8% des gesamten Membranvolumens (vgl. Tab. 7) unmittelbar bestätigt wird.

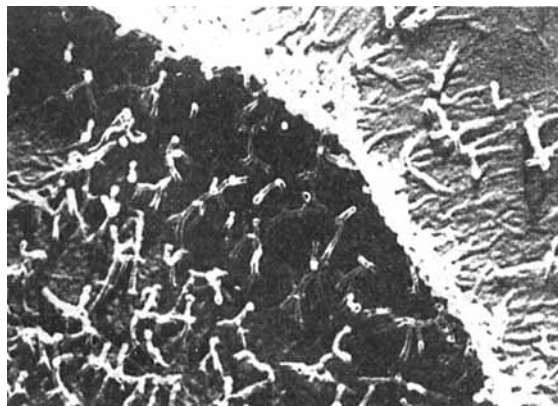


Fig. 6. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Membranoberfläche (vgl. Text)  
Vergrößerung ( $10000 \times 4$ )

Da die Aufnahmen mit einem Zweistufen-Abdruckverfahren gewonnen wurden, erscheinen die positiven Polymerabdrücke der Membranporen in Fig. 6 als weisse «Spaghetti». Bei genauer Betrachtung erkennt man bei den senkrecht zur Bildebene stehenden «Spaghetti» im Innern je einen schwarzen Punkt. Entsprechend ist bei horizontal liegenden und folglich angeschnittenen «Spaghetti» im Innern eine schwarze Linie zu erkennen. Diese schwarzen Gebilde entsprechen den effektiven Poren. Aus einer 120000fachen Vergrößerung lässt sich ein Porendurchmesser von 17–30 Å ausrechnen.

Viele der Poren scheinen an einem Ende verschlossene Säcke darzustellen. Somit wird der hohe Wert des Porendurchmessers von 76 Å verständlich, der durch Lösungsmittelaufnahme ermittelt wurde. Bei diesem Verfahren wird einmal die gesamte innere Oberfläche bestimmt und ferner mit der nicht zutreffenden Annahme gearbeitet, dass die Poren gerade Zylinder darstellen. Beide Annahmen führen aber zu grossen Porenradien.

Auch das BET-Verfahren erfasst die gesamte innere Oberfläche, muss also zu hohe mittlere Porenradien liefern. Die Aussage dieser Methode, dass die Verteilung der Porenradien verhältnismässig eng sein muss, wird durch die elektronenmikroskopische Aufnahme bestätigt. Allerdings darf aus der guten Übereinstimmung von Zahlenmittel des Porendurchmessers (56 Å) und häufigsten Porendurchmesser (54 Å) nicht geschlossen werden, dass die Porenweiten praktisch einheitlich sind, da selbst bei Normalverteilungen beide Werte vergleichsweise eng beieinander liegen.

Für osmotische Messungen ist aber gerade derjenige Porendurchmesser interessant, der grössere Molekeln des Gelösten gerade noch durchtreten lässt. Ein solcher Porendurchmesser lässt sich aus den Lösungsmitteldurchlässigkeiten abschätzen. Trägt man nämlich die Durchlässigkeit  $G$  gegen den reziproken Wirkdurchmesser  $d$  der Lösungsmittelmolekeln auf ( $d = 2 \sigma$ ), so erhält man ein Diagramm, in dem die Messpunkte durch zwei begrenzende Geraden eingeschlossen werden (Fig. 7). Die eine dieser Geraden wird durch die Messwerte an  $n$ -Alkanen, die andere durch die Daten der Hydroxylgruppen-haltigen Lösungsmittel gebildet. Dazwischen liegen die

Messwerte für kompakte apolare und polare Lösungsmittel. Aus der Extrapolation der Durchlässigkeiten auf  $G \rightarrow 0$  lassen sich Porenradien von 4,5–6 Å abschätzen, was gut mit dem aus dem diffusen Fliessen erhaltenen Wert von 5,5 Å [11] übereinstimmt. In die gleiche Grössenordnung fällt der aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen abschätzbare untere Wert von 8,5 Å.

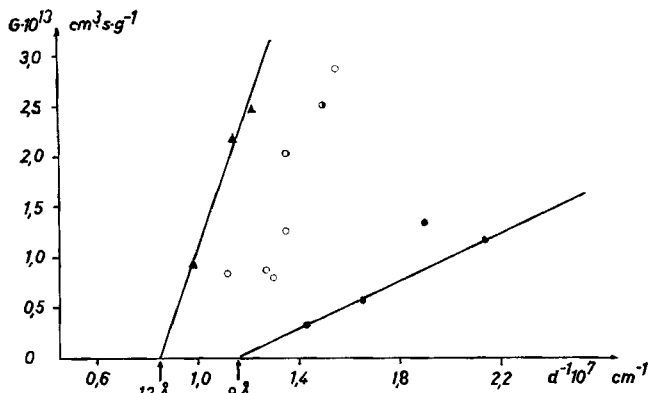


Fig. 7. Bestimmung des optimalen Porendurchmessers  $d$  (vgl. Text)

Die Arbeit wurde durch Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS unterstützt. Herrn Prof. Dr. K. MÜHLETHALER, Laboratorium für Elektronenmikroskopie der ETH, danken wir für elektronenmikroskopische Aufnahmen, Herrn Dr. B. BÖHLEN, Laboratorium für anorganisch-chemische Technologie, für die BET-Messungen, Herrn dipl. Ing. Chem. B. WEISS, KONTRON AG, Zürich, für die Vermittlung der Messungen mit dem JEOL-Elektronenmikroskop und den CORNING GLASS WORKS, New York, für die Überlassung der Vycor-Membranen.

#### SUMMARY

Porous Vycor Brand Glass has been investigated by solvent permeability, multi-layer adsorption (BET method) and electron microscopy. A simple relationship has been found between KUHN's solvent permeability  $G$  and the reciprocal product of solvent viscosity and effective molecule volume in the gaseous state. The highest permeabilities at comparable molecule radii were exhibited by the  $n$ -alkanes, the lowest by alcohols and water. The activation energies of DARCY's constant  $K_D = G \cdot \eta$  were ranging between  $-0.30$  kcal/mole (water) and  $+1.07$  kcal/mole (benzene). An optimal limit for solute permeation is derived by solvent permeabilities, giving pore radii between 4.5 and 6 Å. These values are in good agreement with those from diffuse flow (5.5 Å) and electron microscopy (8.5 Å).

Technisch-chemisches Laboratorium  
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H.-G. ELIAS & TH. A. RITSCHER, J. Polymer Sci. 28, 648 (1958).
- [2] M. E. NORDBERG, J. Amer. ceram. Soc. 27, 299 (1944).
- [3] W. SKATULLA, W. VOGEL & H. WESSEL, Silikat-Technik 9, 51 (1958).
- [4] H.-G. ELIAS & R. SCHUMACHER, Makromol. Chem. 76, 12 (1964).
- [5] H.-G. ELIAS, Chemie-Ing.-Techn. 33, 359 (1961).

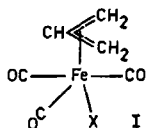
- [6] A. J. STAVERMAN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **70**, 344 (1951).  
 [7] TH. A. RITSCHER & H.-G. ELIAS, *Makromol. Chem.* **30**, 48 (1959).  
 [8] J. L. TALEN, *Diss. Leiden*, 1963; *freundl. Privat-Mitt. von A. J. STAVERMAN und J. L. TALEN*.  
 [9] H.-G. ELIAS, *Z. physikal. Chem. (Frankfurt)* **28**, 303 (1961).  
 [10] H.-G. ELIAS, *Z. physikal. Chem. (Frankfurt)* **28**, 322 (1961).  
 [11] F. A. SCHWERTZ, *J. Amer. ceram. Soc.* **32**, 390 (1949).  
 [12] D. BASMAJIAN & K. P. CHU, *Canad. J. Chemistry* **42**, 946 (1964).  
 [13] R. M. BARRER & J. A. BARRIE, *Proc. Roy. Soc. A* **213**, 250 (1952).  
 [14] C. H. AMBERG & R. MCINTOSH, *Canad. J. Chemistry* **30**, 1012 (1952).  
 [15] J. H. DE BOER, in "Proc. 10th Sympos. of the Colston Research Soc.", Butterworth, London 1958, p. 68.  
 [16] H. DARCY, «Les fontaines publiques de la ville de Dijon», Dalmont, Paris 1856.  
 [17] N. BJERRUM & E. MANEGOLD, *Kolloid-Z.* **43**, 5 (1927).  
 [18] W. KUHN, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **55**, 207 (1951).  
 [19] C. E. JACOB, *Amer. Geophys. Union Tr.* **27**, 245 (1946); R. D. WYCKOFF, H. G. BOTSET, M. MUSKAT & D. W. REED, *Rev. sci. Instr.* **4**, 394 (1933).  
 [20] J. BOUSSINESQ, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **159**, 349 (1914).  
 [21] A. WEISSBERGER, E. S. PROSKAUER, J. A. RIDDICK & E. E. TOOPS JR., «Organic Solvents» (= Vol. VII, «Technique of Organic Chemistry»), Interscience Publ., New York und London 1955.  
 [22] A. GUYER JR. & B. BÖHLEN, *Chimia* **17**, 82 (1963).  
 [23] LANDOLT-BÖRNSTEIN, «Zahlenwerte und Funktionen», Bd. I/1, «Atom- und Molekularphysik», p. 372, Springer-Verlag, Berlin 1950.  
 [24] M. L. JOSIEN & J. LASCOMBE, *J. chem. Physics* **52**, 162 (1955).  
 [25] J. DE GUZMAN, *An. R. Soc. españ. Fis. Quím.* **11**, 353 (1913).  
 [26] H. EYRING, *J. chem. Physics* **4**, 283 (1936).  
 [27] R. M. BARRER, *Trans. Farad. Soc.* **39**, 48 (1943).  
 [28] K. WIRTZ, *Z. Naturforsch.* **3A**, 672 (1948).  
 [29] A. GUÉROUT, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **72**, 1809 (1872).  
 [30] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT & E. TELLER, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 309 (1938).

### 163. Einige paramagnetische $\pi$ -Allyl-carbonyl-Komplexe des Eisens

von H. D. Murdoch und E. A. C. Lucken

(13. VI. 64)

Bei der Darstellung von Chloro- $\pi$ -allyl-tricarbonyleisen (I, X = Cl) aus Allylchlorid und Enneacarbonyl-dieisen wurde als Nebenprodukt eine pyrophore, rote kristalline Substanz erhalten [1]<sup>1)</sup>. Wegen ihrer Zersetzlichkeit konnte damals die Zusammensetzung nicht bestimmt werden. Die spätere Isolierung des Produktes bei mehreren anderen Reaktionen von Halogeno- $\pi$ -allyl-tricarbonyleisen-Komplexen war der Anlass zu einer neuen Untersuchung, welche eine Charakterisierung der Substanz zur Folge hatte.



<sup>1)</sup> Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1524.