

Über den Einfluß des Dissoziationsgrades chemischer Substanzen auf ihre papierelektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit

(3. Mitteilung zur Kenntnis der Elektrophorese)

Von

H. Berbalk und O. Schier

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 4. November 1957)

Wir haben früher¹ über die experimentell festgestellte Abhängigkeit der papierelektrophoretischen Beweglichkeit organischer Säuren und Phenole von ihrem Dissoziationsgrad berichtet. In der Zwischenzeit hat *D. Gross*² unsere Ergebnisse bestätigt und weitere Säuren überprüft. Im folgenden wird versucht, eine vorläufige qualitative Deutung dieser Erscheinung zu geben.

Betrachtet man die Papierelektrophorese (PE) als Ionenwanderung unter Stromtransport, so können nur die auf Grund der Dissoziation jeweils vorliegenden Ionen daran teilnehmen. Wegen der raschen Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes kommt es jedoch nicht zur Spaltung in dissoziierten und undissoziierten Anteil, sondern man kann eine kontinuierliche Überlagerung zweier Erscheinungen annehmen:

Erstens erfolgt eine allmähliche Stilllegung der abgewanderten Ionen durch Rückbildung eines undissoziierten Anteils (ununterbrochene Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes),

zweitens setzt mit der Abwanderung der Ionen sofort Nachdissoziation der verbliebenen Substanz ein und bedingt damit die Wanderung der ganzen Substanz.

Es sei die Konzentration $c = c(x, t)$ der Gesamtsubstanz (dissoziierter + undissoziierter Anteil) zur Zeit t in der Entfernung x vom Start betrachtet. Im Zeitintervall Δt wird diese Konzentration durch Ab-

¹ *H. Berbalk* und *O. Schier*, Mh. Chem. **86**, 146 (1955).

² *D. Gross*, Nature **178**, 29 (1956).

wanderung der in der Substanz vorhandenen Ionenmenge $\alpha \cdot c(x, t)$ verringert. Zur selben Zeit wandern aus der Entfernung Δx die im Punkt $(x - \Delta x)$ vorliegenden $\alpha \cdot c(x - \Delta x, t)$ Ionen in den betrachteten Punkt ein. Als Summengleichung erhält man daher:

$$c(x, t + \Delta t) = c(x, t) - \alpha \cdot c(x, t) + \alpha \cdot c(x - \Delta x, t).$$

1. Glied: Konzentration im Punkt der Entfernung x vom Start zur Zeit $t + \Delta t$.

2. Glied: Konzentration im Punkt der Entfernung x vom Start zur Zeit t .

3. Glied: Konzentrationsabnahme durch Abwanderung von Ionen.

4. Glied: Konzentrationszunahme durch Einwanderung von Ionen in den Punkt der Entfernung x vom Start im Zeitintervall Δt .

$$c(x, t + \Delta t) - c(x, t) = -\alpha [c(x, t) - c(x - \Delta x, t)].$$

Bei Division beider Gleichungsseiten durch

$$\Delta x = w \cdot U \cdot \Delta t,$$

Δx = Wegstrecke in cm,

w = Ionenbeweglichkeit in $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$,

U = angelegte Spannung in V/cm,

Δt = Zeitintervall in sec,

erhält man:

$$\frac{c(x, t + \Delta t) - c(x, t)}{w \cdot U \cdot \Delta t} = -\alpha \cdot \frac{c(x, t) - c(x - \Delta x, t)}{\Delta x}.$$

Der Übergang vom Differenzen- zum Differentialquotienten führt weiter zu:

$$\left[\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} \right]_x = -\alpha w \cdot U \cdot \left[\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right]_t.$$

Die so erhaltene Gleichung ist eine partielle Differentialgleichung mit unendlich vielen Lösungen, die sich im Falle der Papierelektrophorese durch Annahme einer Grenzbedingung auswerten läßt.

Als allgemeine Lösung sei eine Gleichung der Form

$$c = c(x - \alpha w U t)$$

angenommen, die, wie Differentiation und Einsetzen der Differentiale in die allgemeine Gleichung zeigt, dieser tatsächlich genügt. Aus dieser allgemeinen Lösung ergebe sich nun eine spezielle Lösung

$$c = f(x - \alpha w U t)$$

für den Fall der Papierelektrophorese, welche dann die Bedingung er-

füllen muß, daß zu Beginn ($t = 0$) die Gesamtkonzentration c im Startpunkt ($x = 0$) vereinigt ist:

$$c = f(x - \alpha w U t),$$

$$c_{x=0} = f(0).$$

Von dieser Überlegung für die bekannte Grenze $t = 0, x = 0$ kann man auf beliebige t -Werte erweitern:

$$t = \frac{1}{\alpha w U}$$

ergibt $c = f(x - 1)$, das heißt Gesamtkonzentration im Punkt $x = 1$,

$$t = \frac{2}{\alpha w U}$$

ergibt $c = f(x - 2)$, das heißt Gesamtkonzentration im Punkt $x = 2$ usw.

Als allgemeine Forderung erhält man daraus, daß zur Zeit t die Konzentration c um den Punkt

$$x = \alpha w \cdot U \cdot t$$

in Form einer Funktion f verteilt ist, die der Funktion f für den Punkt $x = 0$ (entsprechend der Art der Substanzauftragung eine Gaußsche Glockenkurve) entspricht oder aus ihr hervorgeht.

Die Rechnung wurde unter der Annahme eines konstanten Dissoziationsgrades durchgeführt. Die Berechnung ist auch unter Zugrundelegung variierender Dissoziation in analoger, aber komplizierterer Weise möglich und führt dann zu der Gleichung

$$x = k \cdot \alpha w U t,$$

die sich von der obigen nur durch einen Korrekturfaktor $k < 1$ unterscheidet.

Diese Überlegung ergibt also die nicht unerwartete Formel

$$x = \alpha \cdot w \cdot U \cdot t \cdot k,$$

x = Wanderungswerte der Gesamtschubstanz in cm,

α = Dissoziationsgrad,

w = Ionenbeweglichkeit in $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$,

U = angelegte Spannung in V/cm,

t = Zeit in sec,

k = Korrekturfaktor.

Für die auf 1 V/cm und 1 sec bezogene PE-Geschwindigkeit w^* in $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ erhält man daraus

$$w^* = \text{prop. } \alpha \cdot w.$$

Wendet man diese Formel auf unsere experimentellen Ergebnisse¹ an, so erhält man einen Proportionalitätsfaktor von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$, das heißt, der Absolutwert der PE-Geschwindigkeit beträgt weniger als die Hälfte des im freien Medium gemessenen Wertes. Besonders die Papierfeuchtigkeit vermag diesen Wert stark zu beeinflussen.

Die Abhängigkeit der PE-Geschwindigkeit vom Dissoziationsgrad und damit auch von der Konzentration steht nicht im Widerspruch zu der vom Dissoziationsgrad unabhängigen Ionenbeweglichkeit, denn diese ist definitionsgemäß auf Ionen bezogen. Die jeweils vorhandenen Ionen besitzen auch zweifellos eine Geschwindigkeit, die eine Funktion der Ionenbeweglichkeit ist oder ihr genau entspricht. Sie liegen aber nur während eines, dem Dissoziationsgrad entsprechenden Bruchteiles der Meßzeit tatsächlich als Ionen vor. Dadurch wird die PE-Geschwindigkeit der Substanz als Ganzes nicht nur der Ionenbeweglichkeit, sondern auch dem Dissoziationsgrad proportional.

Zu dieser Überlegung gibt es eine einfache Parallele in der Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Auch bei dieser geht der Dissoziationsgrad als Faktor in den Stromtransport ein. Die PE stellt aber im Grunde auch nichts anderes dar als einen Stromtransport durch eine gelöste Substanz, die durch ihre Dissoziation zu einer ganz bestimmten Leitfähigkeit imstande ist in Form der Wanderung ihrer Ionen.