

UV. absorbierender Begleitsubstanzen sich vorderhand, d. h. ohne weitere und evtl. mühselige Reinigung, verbietet. Dies abgesehen davon, dass die Extinktionskoeffizienten nach «KELLER-Reaktion» bei vielen der untersuchten Stoffe zwei- bis viermal so gross sind wie diejenigen der Indolmaxima im UV., dass also noch niedrigere Konzentrationen erfasst werden können. Eine optimale Charakterisierung wird natürlich, soweit dies möglich ist, durch Kombination beider Methoden erzielt.

Aus über hundert Vergleichen durch Mehrfachbestimmung berechnet sich eine Standardabweichung ($\pm\sigma$) der methodischen Streuung von 3–4% des Ergebnisses bei einer mittleren Extinktion von rund 0,3 (bei höheren Extinktionswerten eher etwas weniger, bei niedrigeren etwas mehr).

Die vorliegende Arbeit wurde dank Unterstützung durch den EMIL-BARELL-FONDS ermöglicht. Für die freundliche Überlassung von Präparaten und UV.-Daten sind wir der Firma SANDOZ AG., im besonderen Herrn Dr. A. HOFMANN und Herrn Dr. H. G. LEMANN zu Dank verpflichtet.

SUMMARY

The proposed modified «KELLER-reaction» is shown to be rather specific for indoles and the indole component pyrrole. Furthermore, different indolic compounds such as (1) indoles, (2) hydroxy-indoles, (3) lysergic acid derivatives show characteristic absorption curves suitable for their qualitative differentiation and their assay.

Forschungslaboratorium der Psychiatrischen Univ.-Klinik
und der Neurolog. Univ.-Poliklinik, Basel

197. Untersuchungen über Diffusion in Triolein im Zusammenhang mit dem Problem der inneren Beweglichkeit der Flüssigkeiten

von F. GRÜN und R. JEANNERET¹⁾

(11. VII. 59)

1. Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Diffusionsversuche an 7 Systemen mit Triolein²⁾ als Diffusionsmedium. Das Diffusionsmedium M hat also das verhältnismässig hohe Molekulargewicht MG_M von 885; die diffundierenden Substanzen S besitzen Molekulargewichte MG_S zwischen 254 und 3430. Wir studieren die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten D (abgekürzt D-Werte) von MG_S und wir wählen dabei die Substanzen S so, dass in 3 Fällen

$$MG_M < MG_S, \quad (1)$$

in weiteren 3 Fällen

$$MG_M > MG_S \quad (2)$$

und in einem Fall (auf 3⁰/₁₀₀ genau)

$$MG_M = MG_S. \quad (3)$$

¹⁾ Einige der hier mitgeteilten Überlegungen und Resultate sind bereits in der Doktorarbeit von R. JEANNERET, Diss. phil. II, Basel 1958, enthalten.

²⁾ Um die Kontinuität mit früheren Untersuchungen^{3) 4)} zu wahren, verwenden wir für die Versuche in Wirklichkeit reines Mandelöl. Da aber Mandelöl im wesentlichen aus Triolein besteht (siehe z. B. A. GRÜN & W. HALDEN, Analyse der Fette und Wachse, Berlin 1929, Bd. 2, S. 241), dürfen wir das Diffusionsmedium wohl als Triolein bezeichnen.

³⁾ R. JEANNERET & F. GRÜN, Helv. 41, 1304 (1958).

⁴⁾ R. JEANNERET & F. GRÜN, Helv. 41, 2156 (1958).

Mit dieser Untersuchung wollen wir eine Lücke ausfüllen, die in unseren Kenntnissen über Diffusion in flüssigen Systemen besteht. In grossen Zügen dargestellt sind diese Kenntnisse die folgenden (wir zählen hier die bestenfalls fest-flüssig zu nennenden hochmolekularen Substanzen auch zu den Flüssigkeiten): Zunächst kennen wir von verschiedenen Flüssigkeiten die Selbstdiffusionskoeffizienten, d. h. die D-Werte von Systemen, für welche die Beziehung (3) gilt. Es handelt sich dabei einerseits um niedrigmolekulare⁵⁾, andererseits um ausgesprochen hochmolekulare Substanzen⁶⁾; kürzlich wurden auch noch Selbstdiffusionskoeffizienten von Substanzen mit Molekulargewichten um 5000 bestimmt⁷⁾. Von den übrigen Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten betrifft weitaus der grösste Teil niedrigmolekulare Diffusionsmedien wie Wasser, Aceton u. ä.⁸⁾. Die Molekulargewichte MG_S der diffundierenden Substanzen umfassen dabei – vor allem im Falle des Wassers – einen grossen Bereich. Aus neuerer Zeit gibt es schliesslich zahlreiche Untersuchungen über Diffusion in hochmolekularen Medien⁹⁾. Die Werte von MG_S sind hier im allgemeinen klein, nur in einem Fall erreicht MG_S den Wert 1086¹⁰⁾; es gilt also stets Beziehung (2). Somit fehlen bei den hochmolekularen Stoffen Untersuchungen an Systemen, für welche die Beziehung (1) erfüllt ist, und es fehlen, unseres Wissens vollständig, systematische Untersuchungen an flüssigen Diffusionsmedien von mittlerem Molekulargewicht¹¹⁾.

In der vorliegenden Arbeit ist nun das Molekulargewicht MG_M des von uns gewählten Diffusionsmediums Triolein um mehr als eine Grössenordnung grösser als dasjenige der sonst verwendeten Medien, und MG_S wird in einem weiten Bereich variiert. Wir kommen also, was Diffusion betrifft, zu einer einigermaßen vollständigen Kennzeichnung der Substanz Triolein. Eine solche Kennzeichnung ist vor allem aus folgendem Grund von Interesse: Bekanntlich besteht nach EINSTEIN¹²⁾ und nach v. SMOLUCHOWSKI¹³⁾ zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und der Beweglichkeit B der diffundierenden Teilchen die Beziehung

$$D = kT \cdot B, \quad (4)$$

wobei k die BOLTZMANN'sche Konstante und T die absolute Temperatur ist. «Falls

⁵⁾ Siehe z. B. den Abschnitt «Self-diffusion in pure liquids» in einem Fortschrittsbericht über Diffusion usw. von R. A. ROBINSON & R. H. STOKES, Annual Review of Physical Chemistry, Palo Alto 1957, Bd. 8, S. 48. Als Beispiel einer seither erschienenen Arbeit sei genannt: D. C. DOUGLASS & D. W. MCCALL, J. physic. Chemistry **62**, 1102 (1958).

⁶⁾ F. BUECHE, W. M. CASHIN & P. DEBYE, J. chem. Physics **20**, 1956 (1952).

⁷⁾ D. W. MCCALL, D. C. DOUGLASS & E. W. ANDERSON, J. chem. Physics **30**, 771 (1959).

⁸⁾ Siehe z. B. den zusammenfassenden Artikel von P. A. JOHNSON & A. L. BABB, Chem. Reviews **56**, 387 (1956).

⁹⁾ Siehe z. B. den zusammenfassenden Artikel von R. M. BARRER, J. physic. Chemistry **61**, 178 (1957). Von dort noch nicht aufgeführten Arbeiten seien ohne Anspruch auf Vollständigkeit genannt: D. W. MCCALL, J. Polymer Sci. **26**, 151 (1957); D. W. MCCALL & W. P. SLICHTER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1861 (1958); S. D. GEHMAN, I. AUERBACH, W. R. MILLER & W. C. KURYLE, J. Polymer Sci. **28**, 129 (1958); L. v. ERICHSEN & N. RUDOLPHI, J. Chim. phys. **55**, 247 (1958).

¹⁰⁾ F. GRÜN, Experientia **3**, 490 (1947). – W. KUHN, H. SUHR & K. RYFFEL, Helv. physica Acta **14**, 497 (1941), haben bereits früher orientierende Messungen mit der Substanz mit MG_S 1086 durchgeführt und eine obere Grenze für den Wert ihres Diffusionskoeffizienten angegeben.

¹¹⁾ Allenfalls wäre hier ⁷⁾ zu nennen.

¹²⁾ A. EINSTEIN, Ann. Physik [4] **17**, 549 (1905).

¹³⁾ M. v. SMOLUCHOWSKI, Ann. Physik [4] **21**, 756 (1906).

die diffundierenden Moleküle als gross gegenüber den Molekülen des Lösungsmittels aufgefasst werden dürfen¹⁴⁾, d. h. vorausgesetzt, dass

$$MG_M \ll MG_S, \quad (5)$$

kann dabei B nach Formeln der Hydrodynamik berechnet werden, wie sie für makroskopische Körper gelten. Wenn wir nun für ein bestimmtes Diffusionsmedium – im vorliegenden Falle für Triolein – D-Werte von Systemen bestimmen, für die zum Teil (1), zum Teil (2) und zum Teil (3) gilt, so dürfen wir erstens erwarten, Näheres darüber zu erfahren, welches der Gültigkeitsbereich dieser hydrodynamischen Formeln ist, der durch (5) natürlich noch nicht hinreichend gekennzeichnet wird. Zweitens erhalten wir dabei einige Werte von D aus demjenigen Bereich von MG_S , für den (5) nicht erfüllt ist und für den deshalb voraussichtlich die erwähnten Formeln ihre Gültigkeit verlieren. Durch solche Untersuchungen am Diffusionsmedium Triolein ergänzen wir ähnliche Untersuchungen und Betrachtungen, wie sie für niedrigmolekulare Diffusionsmedien bereits vorliegen¹⁵⁾; wir werden weiter unten auf diese Arbeiten zurückkommen.

Im folgenden handelt Abschnitt 2 von den verwendeten Substanzen, Abschnitt 3 von der Messung der D-Werte; in Abschnitt 4 diskutieren wir die Werte, und in Abschnitt 5 versuchen wir sie schliesslich zu den Ergebnissen anderer Experimente an Flüssigkeiten in Beziehung zu setzen.

2. Substanzen

Als Diffusionsmedium M verwenden wir, wie erwähnt, Triolein, als diffundierende Substanzen S den Kohlenwasserstoff Octadecan (I) und folgende 6 Stearinsäureester: Methylstearat (II), Hexandiol-distearat (III), Glycerin-tristearat (Tristearin) (IV), Pentaerythrit-tetrastearat (V), Mannit-hexastearat (VI), Raffinose-hendecastearat (VII). Alle Substanzen S sind mit ^{14}C markiert. Die Markierung erlaubt uns, die in Abschnitt 3 geschilderte Methode zur Messung der Diffusionskoeffizienten D zu verwenden, die für diese Systeme besonders geeignet ist; die Markierung gestattet uns überdies, mit kleinen Konzentrationen von S zu arbeiten, d. h. in einem Konzentrationsbereich, in dem D wohl als Konstante betrachtet werden darf. Die Substanzen M und S besitzen im weiteren die folgenden für unsere Versuche notwendigen oder zumindest erwünschten Eigenschaften: Die Molekulargewichte haben Werte, welche den in Abschnitt 1 formulierten Bedingungen genügen. Dabei dürften die Molekulargewichte von S der Grösse der «kinetisch unabhängigen Teilchen» entsprechen, da eine Assoziation der Molekeln dieser Substanzen bei den von uns verwendeten niedrigen Konzentrationen wenig wahrscheinlich erscheint. Weiter überwiegt wohl der Einfluss des Molekulargewichts gegenüber demjenigen der funktionellen Gruppen, und da überdies die Substanzen II–VII eine Art polymerhomologer Reihe bilden, ist der allfällige Einfluss der funktionellen Gruppen bei allen Substanzen wohl ungefähr gleich gross. Die Substanzen S sind in M löslich, z. T. allerdings nur in einem für die Diffusionsversuche knapp genügenden Masse.

¹⁴⁾ A. EINSTEIN, Z. Elektrochem. **14**, 235 (1908).

¹⁵⁾ W. SUTHERLAND, Philos. Magazine [6] **9**, 781 (1905); A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, 2. Aufl., Leipzig 1944, Bd. 2, S. 1064; W. KUHN in Les grosses molécules en solution, Paris 1948, S. 49. Aus neuerer Zeit z. B.: A. SPERNOL & K. WIRTZ, Z. Naturf. **8a**, 522 (1953); A. SPERNOL, J. phys. Chem. **60**, 703 (1956).

Die Substanzen I und IV sind käuflich und zwar mit spezifischen Aktivitäten γ von 10 bzw. 16 $\mu\text{C}/\text{mg}^{16}$). Die Substanzen II, III und V–VII mussten wir selbst herstellen; in unmarkierter Form sind sie – mit Ausnahme von V¹⁷) – bereits beschrieben (II¹⁸), III¹⁹), VI²⁰), VII²¹)). Da ¹⁴C-markierte Stearinsäure in hoher spezifischer Aktivität ($\gamma = 76 \mu\text{C}/\text{mg}$) käuflich ist, war es das Gegebene, die Ester durch die Säure zu markieren. II erhielten wir durch Umsetzung der Säure mit Diazomethan glatt und mit 100% Ausbeute. Die übrigen Ester haben wir aus den entsprechenden Polyolen und der Säure durch direkte Veresterung mittels Methoden hergestellt, die einen nur kleinen Überschuss an Säure benötigen. III wurde mit Hilfe von p-Toluolsulfosäure hergestellt²²). Für V–VII benützten wir die Trifluoressigsäureanhydrid-Methode²³), wobei wir pro Hydroxyl ca. 1,3 Mol Stearinsäure und ca. 40 Mol (d. h. ein Vielfaches der sonst üblichen²³) Menge) Anhydrid verwendeten. Die Ausbeuten waren befriedigend (bei III allerdings versagte die Methode aus unbekannten Gründen), das Umkristallisieren der kleinen Mengen war aber verlustreich; dies gilt besonders für V. Die neue Methode ist schonender als die p-Toluolsulfosäure-Methode (Maximaltemperatur 60° gegen 180°), was vor allem beim Raffinoseester erwünscht ist, und sie ist der an sich bewährten Säurechlorid-Pyridin-Methode wegen ihrer Einfachheit vorzuziehen. Alle Synthesen wurden zuerst mit inaktiver Stearinsäure durchgeführt, dann mit schwach aktiver und schliesslich mit stärker aktiver Stearinsäure wiederholt. (Von III wurde nur ein einziges, schwach aktives Präparat hergestellt.) In Tab. 1, Kolonne 3, sind die höchsten so erreichten Werte von γ aufgeführt. Auf die Herstellung noch aktiverer Präparate haben wir verzichtet (an sich könnten wir Werte von ca. 70 $\mu\text{C}/\text{mg}$ erreichen), da solche Präparate uns zunächst unnötig erschienen und vor allem, da sonst bei gleichen Curiemengen (d. h. gleichen Kosten) die Gewichtsmengen sehr klein und die Operationen verlustreich werden. Bei der Durchführung der Messungen stellten wir allerdings nachträglich fest, dass bei III und VII höhere Werte von γ sehr günstig gewesen wären.

Bei den käuflichen Substanzen I und IV haben wir auf Grund der Angaben der Herstellerfirma eine für unsere Zwecke genügende Reinheit vorausgesetzt; bei den von uns selbst hergestellten sind als Verunreinigungen in Betracht zu ziehen a) Stearinsäure oder Stearinsäureanhydrid, b) nicht völlig veresterte Produkte, c) Zersetzungsprodukte, die sich unter dem Einfluss der β -Strahlen bilden. (Wegen der Möglichkeit c) bewahren wir übrigens die markierten Substanzen in Lösung auf.) Leider ist es nicht leicht, die Reinheit der Ester zu prüfen. Die naheliegenden Verfahren, z. B. C-H-Bestimmung, Molekulargewichtsbestimmung, Ermittlung der Hydroxyl- und Verseifungszahl, sind zu unempfindlich, um Verunreinigungen in kleinen Mengen von Verbindungen mit zum Teil so hohem Molekulargewicht nachzuweisen. Wir beschränkten uns auf die beiden folgenden Reinheitskriterien:

a) *Schmelzpunkte*. Die Smp. der aktiven Präparate stimmten mit den Literatur-Smp. der inaktiven Körper, soweit bekannt, überein (s. Tab. 1). Das Verhalten von VI könnte durch eine bei solchen Verbindungen oft beobachtete Polymorphie²⁴) erklärt werden. VII zeigt einen zu niedrigen Smp.; er sinkt übrigens bei wiederholtem Schmelzen noch weiter ab. – Misch-Smp. mit inaktiven Vergleichspräparaten waren nicht, solche mit Stearinsäure waren dagegen deutlich erniedrigt.

b) *Infrarotspektren*. Von III, V, VI und VII – allerdings nur von inaktiven Präparaten – wurden IR.-Spektren aufgenommen²⁵). Für Anhydrid oder freie Säure charakteristische Banden

¹⁶) Bezugsquelle: Radiochemical Centre, Amersham, England.

¹⁷) Dagegen wird Pentaerythrit-tetrabehenat von E. G. HOFFMANN & H. HOBERG, Z. Elektrochem. **58**, 646 (1954), erwähnt.

¹⁸) Siehe z. B. Beilstein **2**, 379.

¹⁹) Siehe z. B. H. HOBERG, Diss. Aachen 1954, S. 49.

²⁰) Siehe ¹⁹), S. 52.

²¹) S. ODÉN, Arkiv Kemi Mineralogi Geologi **7**, Nr. 15 (1918–1920).

²²) Wir verwendeten die von HOBERG¹⁹) angegebene Methode mit kleinen Änderungen.

²³) E. J. BOURNE, M. STACEY, J. C. TATLOW & J. M. TEDDER, J. chem. Soc. **1949**, 2976. Vgl. auch die Übersicht von J. M. TEDDER, Chem. Reviews **55**, 787 (1955).

²⁴) C. WEYGAND in Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, Leipzig 1941, Bd. 2, IIIC, S. 105ff.

²⁵) Die IR.-Spektren wurden in der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel von Herrn G. ROTZLER aufgenommen, wofür wir ihm bestens danken. Weiter danken wir ihm und Herrn Dr. P. ZOLLER auch für die Interpretation der Spektren.

waren bei keiner der Substanzen sichtbar, dagegen waren bei VI und VII Hydroxylbanden nachweisbar; offenbar sind diese Substanzen nicht vollständig verestert. Wir haben daraufhin VI nochmals mit Säure und Anhydrid behandelt; der Smp. blieb aber unverändert, und die OH-Bande war nach wie vor vorhanden.

Tabelle 1. *Eigenschaften der verwendeten Substanzen S*

Substanz	MG _S	γ in $\mu\text{c}/\text{mg}$	Smp.	Literatur-Smp.	Bemerkungen
I	254	10,0	nicht bestimmt	28° ²⁶⁾	gekauft
II	298	1,43	35–37°	38° ¹⁸⁾	
III	653	0,19	63–64°	63,5–64° ¹⁹⁾	kein OH
IV	891	16,3	nicht bestimmt	54,5; 70,8° ²⁶⁾	gekauft
V	1200	4,75	72–73°	Substanz nicht beschrieben	kein OH
VI	1787	5,3	65–68° nach einmaligem Durchschmelzen: 58°	56° ²⁰⁾	wenig OH
VII	3430	5,0	56–58°	63° ²¹⁾	weniger als ein OH pro Molekel

Die Synthesen wurden durch Herrn W. HOFER, stud. phil., ausgeführt²⁷⁾.

Methylstearat (II). 20 mg Stearinsäure-[1-¹⁴C] ($\gamma = 1,5 \mu\text{c}/\text{mg}$) werden in wenig Äther gelöst; der eisgekühlten Lösung wird Diazomethan in Äther zugegeben, bis die gelbe Farbe nicht mehr verschwindet. Äther und überschüssiges Diazomethan werden weggedampft: 21 mg Ester (100% d. Th.), Smp. 35–37°.

Hexandiol-distearat (III). 59 mg Hexandiol-(1,6), 350 mg Stearinsäure ($\gamma = 0,215 \mu\text{c}/\text{mg}$) und 2 mg p-Toluolsulfosäure werden in 3 ml abs. Xylol 1 Std. unter Rückfluss (Badtemperatur 145°) gekocht. Anschliessend wird das Xylol-Wasser-Gemisch wegdestilliert (Badtemperatur 180°) und laufend durch trockenes Xylol ersetzt. Zur noch warmen Lösung gibt man Methanol und filtriert den ausgefallenen Ester ab. Nach zweimaligem Lösen in Benzol und Wiederausfällen mit Methanol und einmaligem Umkristallisieren aus Benzol: 159 mg farbloser Ester (49%), Smp. 63–64°.

Pentaerythrit-tetrastearat (V). 20 mg Stearinsäure ($\gamma = 5 \mu\text{c}/\text{mg}$) werden in 0,5 ml Trifluor-essigsäureanhydrid gelöst; man fügt der gelben Lösung 2 mg Pentaerythrit zu und kocht 1½ Std. unter Rückfluss (Badtemperatur 60°). Dann nimmt man in Methanol auf und bringt die Lösung durch Zusatz von gesättigter wässriger Barytlösung auf pH 9. Nach Abdampfen im Vakuum wird in Chloroform aufgenommen und vom Bariumstearat abfiltriert. Man trocknet die Chloroformlösung mit Natriumsulfat und dampft anschliessend bei 50° zur Trockne ein. Das Rohprodukt wird wiederholt aus Chloroform/Äthanol umkristallisiert: 0,4 mg farbloser Ester (2,3%), Smp. 72–73° (bei anderen Ansätzen musste weniger oft umkristallisiert werden; die Ausbeuten waren dann wesentlich höher).

Mannit-hexastearat (VI). 30 mg Stearinsäure ($\gamma = 5,55 \mu\text{c}/\text{mg}$) werden bei 60° in 0,5 ml Trifluor-essigsäureanhydrid gelöst; man fügt 2,4 mg Mannit zu und kocht die farblose Lösung 1½ Std. unter Rückfluss (Badtemperatur 60°). Das Reaktionsgemisch wird bei 50° in 3 ml abs. Äthanol gelöst, die Lösung mit festem Kaliumcarbonat neutralisiert (pH 8) und das Äthanol bei 30° weggedampft. Man extrahiert den Rückstand während 3½ Std. mit Äther; der Extrakt wird zur Trockne eingedampft. Das Rohprodukt wird zweimal aus Chloroform/Äthanol umkristallisiert: 11 mg farbloser Ester (47%), Smp. 65–68°.

Raffinose-hendecastearat (VII) wurde wie bei VI beschrieben aus 3,7 mg Raffinose hergestellt mit dem einzigen Unterschied, dass nur ½ Std. unter Rückfluss gekocht wurde (nach Zusatz der Raffinose färbte sich die Lösung dunkelbraun). Nach dreimaligem Umkristallisieren des Rohproduktes aus Chloroform/Äthanol: 10,3 mg farbloser Ester (40%), Smp. 56–58°.

²⁶⁾ Siehe z. B. Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing Co.

²⁷⁾ Wir danken Herrn W. HOFER bestens für seine eifrige und verständnisvolle Mitarbeit.

3. Messungen

Den Diffusionskoeffizienten von Tristearin (IV) in Triolein haben wir bereits früher bestimmt: In einer ersten Arbeit wurde für dieses System D nach der sogenannten Kapillarmethode zu $(15,0 \pm 8,8) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ermittelt³⁾. Die unbefriedigende Genauigkeit beruhte dabei zum Teil auf Mängeln der verwendeten Methode. Die Methode war ausserdem unbequem; die Versuche dauerten mehr als 20 Tage. In einer weiteren Arbeit⁴⁾ (im folgenden mit *l. c.* bezeichnet) haben wir daraufhin eine neue Methode entwickelt, die in direkter Weise die Strahlung der diffundierenden Substanz ausnützt und allgemein gut den Gegebenheiten eines viskosen Diffusionsmediums wie Triolein angepasst ist. Die Methode hat sich beim System Tristearin/Triolein bewährt; sie lieferte für D den Wert $(7,57 \pm 0,83) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

In der vorliegenden Arbeit benutzen wir ausschliesslich diese neue Methode, wobei wir die *l. c.* für Tristearin/Triolein gemachten Angaben im allgemeinen unverändert übernehmen können. Die bei einzelnen der neuen Substanzen nötigen Modifikationen der Versuchsdaten ergeben sich ebenfalls aus dem *l. c.* Gesagten. Lediglich die folgenden 4 Punkte sind hier zu besprechen:

a) *Das Auftragen der Substanz.* Wenn man I und II in der *l. c.* beschriebenen Weise in fester Form auf den Boden der Schale bringt und anschliessend mit Triolein überschichtet, so ergeben sich – wohl wegen der grossen Löslichkeit dieser beiden Substanzen – störende Konvektionsströme. Folgende Modifikation unseres Vorgehens bewährte sich im Falle von Octadecan (I) (bei Methylstearat (II) brachte sie eine gewisse Verbesserung): S wird in einer Mischung aus 7 Teilen Hexan und 1 Teil Mandelöl gelöst und so in die Schale gebracht. Nach dem Verdunsten des Hexans und dem Ausreiben der Schale mit einem Papiertüchlein befindet sich S in Mandelöl gelöst in den Poren des Schalenbodens. Anschliessend wird wie sonst überschichtet.

b) *Die Menge a der verwendeten Substanz S.* Wir überlegen uns dazu folgendes: Zu kleine Werte von a sind ungünstig, denn sie geben kleine Zählgeschwindigkeiten und beeinträchtigen dadurch die Genauigkeit der Messungen. Andererseits sind bei den Substanzen III–VII, die in fester Form überschichtet werden, zu grosse Werte von a ebenfalls zu vermeiden: Der Zeitbedarf t_A der Auflösung von S in M wird sonst zu gross, und dadurch werden, wie wir weiter unten noch etwas näher ausführen, zu kleine Werte von D vorgetäuscht. Um nun zunächst eine untere Grenze $a_{\min}$ für a zu erhalten, verlangen wir, dass die Streuung von L nicht mehr als 10% betragen soll. Auf Grund dieser Forderung berechnen wir für die einzelnen Substanzen nach Formel (37) *l. c.* Maximalwerte für die Grösse α und weiter nach

$$\alpha = v/n(\infty) = v\mu d/a_{\min} \gamma \lambda \quad (6)$$

die gesuchten Werte von $a_{\min}$. Um abzuklären, wie weit wir mit a nach oben gehen dürfen, haben wir anschliessend mit jeder der Substanzen S 4–6 Vorversuche durchgeführt, wobei wir die Menge a von S, ausgehend von $a_{\min}$, bis zu $6a_{\min}$ variiert haben. Die Werte von D waren in diesem Bereich bei allen Substanzen befriedigend konstant. Dagegen ergaben sich bei III und VII insofern Schwierigkeiten, als $n(\infty)$ bei den grösseren Werten von a jeweils wesentlich kleiner als erwartet war; wir stellten anschliessend fest, dass sich nicht die ganze verwendete Menge von S gelöst hatte. Bei den endgültigen Versuchen haben wir deshalb bei III und VII lediglich die Menge $a_{\min}$ eingesetzt (ca. 40 bzw. 1 μg). Bei V und VI haben wir, den Bereich der Konstanz von D vorsichtshalber nicht ganz ausnützend, die Menge $3a_{\min}$ verwendet (ca. 6 μg , also gleich viel wie früher bei Tristearin).

c) *Die Verhinderung von Konvektion.* An Stelle des *l. c.* für Zählrohr und Schale benutzten Halters (*l. c.*, Fig. 3) arbeiten wir nun mit einem Halter in der besonderen, seinerzeit nur für Konvektionsversuche (*l. c.*, Abschnitt 4.6) verwendeten Ausführungsform, bei welcher obere und untere Messingplatte durch Kunstharz voneinander thermisch isoliert sind. Dadurch erreichen wir einen Temperaturunterschied von 0,3° zwischen beiden Platten und einen grösseren stabilisierenden Temperaturgradienten im Diffusionsmedium als bei den früheren Versuchen.

d) *Die Messung der Dicke d der Schicht von M.* An Stelle der *l. c.* benützten optischen verwenden wir nun eine mechanische Methode. Sie erscheint etwas zuverlässiger; wir veranschlagen $\sigma(d)$ zu $1,5 \cdot 10^{-3}$ cm gegen $1,8 \cdot 10^{-3}$ cm bei der früheren Methode.

Anschliessend an die Vorversuche haben wir mit den Substanzen I, III und V–VII je eine Reihe von endgültigen Versuchen durchgeführt. II liess sich nicht gut überschichten; wir haben deshalb bei dieser Substanz auf definitive Versuche verzichtet. Zu diesen Versuchsreihen gehören die Teile I, III und V–VII von Tab. 2; in Teil II dieser Tab. ist das Ergebnis eines Vorversuches mit Methylstearat wiedergegeben, und zwar desjenigen Versuchs, der den kleinsten Wert von D ergab; diese Wahl wird unten begründet. Die Darstellung ist ähnlich wie in der *l. c.* für Tristearin gegebenen

Tabelle 2. *Resultate der Messungen*

I Octadecan

II Methylstearat

III Hexandiol-distearat

V Pentaerythrit-tetrastearat

VI Mannit-hexastearat

VII Raffinose-hendecastearat

Substanz	Versuch Nr.	d in mm	n(∞) in Ipm	n(∞) μ d in Ipm	L in Min.	D $\cdot 10^8$ in cm ² /sec	t ₁ /L	$\Delta t/L$
I	1	1,076	254	7150	72	45	3,6	2,9
	2	0,945	325	8000	51	48	6,1	3,8
	3	0,992	236	6120	65	42	3,4	3,8
	4	1,051	269	7370	61	50	3,7	4,2
	5	1,051	273	7490	71	43	4,3	6,3
	6	0,949	256	6340	52	48	5,8	4,2
II	1	0,872	43,4	985	55	38	6,9	7,2
III	1	0,430	37,0	415	61	8,0	6,3	13,4
	2	0,435	33,7	383	54	9,3	8,2	14,0
	3	0,460	34,1	408	63	8,9	7,5	12,9
	4	0,428	37,4	417	60	8,1	7,9	13,9
	5	0,430	34,1	382	60	8,2	6,4	16,2
	6	0,430	42,1	472	59	8,3	9,3	13,7
V	1	0,454	109	1296	66	8,3	9,4	11,1
	2	0,508	115	1525	82	8,5	7,6	8,9
	3	0,444	101	1165	69	7,6	8,9	11,2
	4	0,493	121	1555	81	8,0	7,5	9,6
	5	0,445	118	1372	66	8,0	10,1	13,1
	6	0,487	108	1370	80	7,9	8,3	10,8
VI	1	0,535	120	1670	174	4,4	5,2	2,2
	2	0,545	131	1860	176	4,5	5,1	2,1
	3	0,517	124	1680	180	4,0	5,2	1,8
	4	0,532	139	1930	172	4,4	5,5	1,9
	5	0,539	113	1560	182	4,1	5,3	1,9
	6	0,538	116	1630	181	4,3	5,3	1,9
VII	1	0,429	13,8	151	209	2,3	7,8	10,7
	2	0,486	23,6	298	216	2,9	7,5	10,3
	3	0,460	28,0	336	197	2,9	4,9	1,5

Tab. 2. Wir stellen lediglich die Kolonnen um und lassen die Kolonne mit der Angabe der Anfangszählgeschwindigkeit weg, denn diese war in allen Versuchen nur wenig grösser als der Nulleffekt ν ; die *l. c.* angegebene Bedingung ist also ausser bei Methylstearat stets erfüllt. Weiter fehlt, aus unten angegebenen Gründen, die Kolonne mit der Angabe von n_0 . ν war bei allen Versuchen ca. 20 Ipm, und die Temperatur war stets $20,00 \pm 0,05^\circ$.

In Tab. 3 sind in Kolonne 4 für die Substanzen I–VII die Mittelwerte von D und die Intervalle der 95-proz. Vertrauenswahrscheinlichkeit angegeben. Die Kolonnen 5 und 6 enthalten Angaben über die Streuungen von L und von D: Für die einzelnen Versuche jeder Versuchsreihe wurden dazu nach Formel (37) *l. c.* die Werte von $100 \sigma(L)/L$ und nach (42) *l. c.* die Werte von $100 \sigma(D)/D$ berechnet; für jede der Substanzen sind die jeweils grössten dieser Werte in der Tab. eingetragen. Kolonne 7 enthält in ähnlicher Weise die jeweils kleinsten sowie die jeweils grössten Werte von $\alpha = \nu/n(\infty)$. Die letzte Kolonne gibt die ungefähren Werte von a.

Tabelle 3. Zusammenstellung der Ergebnisse

	Substanz	MG _S	D · 10 ⁸ cm ² /sec	$\frac{\sigma(L)}{L}$ 100	$\frac{\sigma(D)}{D}$ 100	Grenzen von α	a in μg
I	Octadecan	254	46,0 ± 3,5	3,0	4,3	0,07–0,10	12
II	Methylstearat	298	(38)	(7,2)	(8,3)	0,45	11
III	Hexandiol-distearat . . .	653	8,47 ± 0,54	8,5	11,1	0,42–0,56	38
IV	Tristearin	891	7,57 ± 0,83	1,4	6,2	0,04–0,08	6
V	Pentaerythrit-tetrastearat	1200	8,05 ± 0,33	5,0	7,8	0,14–0,19	5
VI	Mannit-hexastearat . . .	1787	4,28 ± 0,20	2,8	6,6	0,13–0,17	6
VII	Raffinose-hendecastearat .	3430	2,70 ± 0,86	9,5	11,8	0,66–1,39	1

Ähnlich wie in *l. c.* sind innerhalb jeder der Versuchsreihen die Abweichungen der einzelnen Werte von D vom Mittelwert so, wie man auf Grund der Grösse von $\sigma(D)/D$ erwartet. Was systematische Fehler betrifft, ist vor allem auf die folgenden beiden Punkte hinzuweisen:

1. Beim Start der Versuche wird stets etwas S ins Innere von M verschleppt. Die Versuche weichen also von dem *l. c.* durch die Gleichungen (1) – (4) definierten «idealen Versuch» ab; insbesondere ist Bedingung (4) (S ist zu Beginn des Versuchs am Boden der Schale konzentriert) nicht erfüllt. Falls wir solche Versuche, wie wir es oben getan haben, nach der Formel

$$D = \frac{d^2}{6L} \left(1 - \frac{6}{\mu^2 d^2} \right) \quad (7)$$

(vgl. (28) *l. c.*) auswerten, die streng nur für den «idealen Versuch» gilt, so erhalten wir fehlerhafte und zwar, wie man sich leicht klar macht, zu grosse Werte für D. Um unter anderem die Grösse dieses Fehlers abschätzen zu können, haben wir kürzlich Diffusionsversuche dieser Art erneut theoretisch behandelt und dabei Bedingung (4) *l. c.* durch eine sehr viel schwächere ersetzt, die wohl stets erfüllt ist: S ist zu Beginn des Versuchs über einen Bereich mit der Breite v verteilt (für Näheres siehe ²⁸⁾). An Stelle von Formel (7) gilt dann die folgende Ungleichung:

$$\frac{d^2}{6L} \left(1 - \frac{6}{\mu^2 d^2} \right) > D > \frac{d^2}{6L} \left(1 - \frac{6}{\mu^2 d^2} - \left(\frac{v}{d} \right)^2 \right). \quad (8)$$

Auf Grund von Beobachtungen am System Tristearin/Triolein wurde *l. c.* als obere Grenze von v 0,016 cm angegeben; seither durchgeführte Versuche am System Octadecan/Triolein

²⁸⁾ F. GRÜN & B. MARZETTA, *Helv. physica Acta* 32, 339 (1959).

ergaben eher noch niedrigere Werte. Wir sind also wohl berechtigt, bei allen untersuchten Systemen (mit Ausnahme von Methylstearat/Triolein) für v Werte in dieser Grössenordnung anzunehmen. Daraus und aus den in Tab. 2 angegebenen Werten von d folgt, dass der von der Breite der Anfangsverteilung herrührende Fehler von D 5–10% des Wertes von D nicht übersteigen dürfte.

2. Unsere Diffusionsversuche weichen auch noch in folgender Hinsicht vom «idealen Versuch» ab: Gleichung (4) *l. c.* setzt voraus, dass sich S beim Überschichten mit M «momentan» löst; in Wirklichkeit ist jedoch die Auflösungszeit t_A nie exakt gleich 0. Falls wir die Versuche dennoch nach Formel (7) auswerten, erhalten wir wiederum fehlerhafte, diesmal zu kleine Werte von D . Immerhin wird t_A/L klein, wenn a klein ist, und der Fehler von D kann unter Umständen vernachlässigt werden. Indem wir die Menge a der eingesetzten Substanz S , so wie oben geschildert, wählen, hoffen wir, bei allen Substanzen diesen Fall realisiert zu haben. Es dürfte allerdings schwer sein, darüber hinaus für die in Tab. 3 wiedergegebenen Werte von D nun verbindliche Angaben über den von der Auflösungszeit herrührenden Fehler zu machen. Einen Ansatz dazu stellt eine noch nicht veröffentlichte Untersuchung dar, in der wir versuchen, den Prozess der Auflösung von S quantitativ wiederzugeben. Unter teilweiser Idealisierung der Verhältnisse setzen wir dabei voraus, dass S vor dem Überschichten in gleichmässig dichter Schicht auf dem Boden der Schale verteilt sei und dass während des Auflöses bezüglich S an der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase stets Gleichgewicht herrsche. Hieraus lässt sich die Auflösungszeit unter idealen Verhältnissen, $t_{A, \text{ideal}}$, berechnen. Für die in Tab. 3 angegebenen Werte von a ergibt sich: $t_{A, \text{ideal}}$ ist für III, IV und VII < 1 Min., für V ca. 2 Min. und für VI ca. 10 Min. In Wirklichkeit ist S in den Versuchen nicht völlig gleichmässig verteilt; die wahren Auflösungszeiten t_A sind also grösser als die angegebenen Werte. Immerhin darf man erwarten, dass sich wenigstens der grösste Teil der Menge a nach der Zeit $t_{A, \text{ideal}}$ gelöst hat. Da diese Zeit in allen Fällen nur ein kleiner Bruchteil von L ist, dürfte bei den wiedergegebenen Werten von D der von der Auflösungszeit herrührende Fehler klein sein.

Zur Frage der Auflösungszeit gehören noch die folgenden Experimente bzw. Beobachtungen: Die Werte von $n(\infty)$ entsprechen bei den *l. c.* geschilderten Versuchen mit Tristearin sehr gut dem, was man auf Grund der direkt bestimmten Aktivitäten n_0 der eingesetzten Substanzmengen erwartet. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Substanzen, vor allem bei den wenig löslichen, waren im Gegensatz dazu die Werte von $n(\infty)$ oft um einige Prozent niedriger als erwartet. Wir können diesen Effekt noch nicht ganz erklären. Einerseits zeigten zusätzliche Versuche, dass n_0 kein zuverlässiges Mass für a ist. (Deshalb wird, wie bereits erwähnt, n_0 in Tab. 3 nicht aufgeführt.) Andererseits ist es nicht völlig ausgeschlossen, dass in einzelnen Fällen auch nach beendetem Versuch noch etwas Substanz ungelöst ist. Da aber selbst bei Versuchen mit wesentlich grösseren Substanzmengen, bei denen sicher nicht die ganze Menge a gelöst war (vgl. die oben geschilderten Vorversuche), keine kleineren Werte für D erhalten wurden, müssen wir schliessen, dass ungelöste Substanz, falls überhaupt vorhanden, sich auf den Wert von L und damit auf den von D nur wenig auswirkt.

Schliesslich muss die Möglichkeit einer Adsorption von S an der Schale ins Auge gefasst werden, was vor allem bei VII, das in der Menge von $1 \mu\text{g}$ verwendet wurde, Fehler verursachen könnte.

Abschliessend kommen wir zu folgender Beurteilung der Werte von D in Tab. 3: Bei I und II existiert das Problem der Auflösungszeit nicht. Als Ursache für systematische Fehler kommt vor allem die breite Anfangsverteilung in Frage. Bei I ist, wie erwähnt, v/d klein; die entsprechende Korrektur ist also wohl zu vernachlässigen. Der für II aufgeführte Wert von $38 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ist der kleinste der in den Vorversuchen erhaltenen Werte. Nehmen wir an, dass beim entsprechenden Versuch $v/d = 0,7$ war, so wäre der Wert von D auf $20 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ zu korrigieren. Wir wissen, dass bei II die Überschichtungen schlecht waren, immerhin können wir aus der Anfangszählgeschwindigkeit abschätzen, dass v/d den Wert von 0,7 nicht überschritt; für den betreffenden Versuch liegt also der richtige Wert von D zwischen den beiden angegebenen Grenzwerten. Wir nehmen an, dass die grösseren Werte von D , die bei den

anderen Vorversuchen erhalten wurden, durch grosse Werte von v/d vorgetäuscht sind, und berücksichtigen die entsprechenden Versuche nicht. Bei III, IV, V und VI dürften sich die Fehler durch «breite Anfangsverteilung» und «von 0 verschiedene Auflösungszeit» ungefähr kompensieren. Bei VII ist der angegebene Wert unter Umständen zu klein.

4. Diskussion

Um die Ergebnisse unserer Untersuchung übersichtlich zusammenzufassen, haben wir in Fig. 1 die Werte von D aus Tab. 3, bzw. deren Vertrauensintervalle²⁹⁾, gegen die Molekulargewichte der diffundierenden Substanzen S aufgetragen³⁰⁾. Wir müssen uns dabei bewusst sein, dass eine solche Darstellung weniger einen funktionellen als einen stochastischen Zusammenhang wiedergibt: Falls die Anzahl der untersuchten Substanzen grösser wäre, würden wir zu jedem Wert von MG_S je nach Gestalt und chemischen Eigenschaften der Molekeln von S verschiedene Werte von D erhalten. Die in Fig. 1 aufgetragenen Werte von D sind an sich für jeden Wert von MG_S lediglich als Stichproben eines Kollektivs zu betrachten. Da aber die Substanzen S (mit Ausnahme der ersten) eine Art polymerhomologer Reihe bilden, dürfen wir das Bild wohl doch – wenigstens für diese Substanzen – als Wiedergabe des funktionellen Zusammenhangs zwischen D und MG_S betrachten.

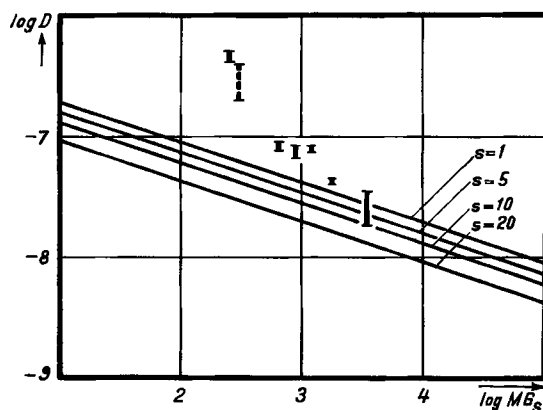


Fig. 1. Diffusionskoeffizienten D von Systemen mit Triolein als Diffusionsmedium bei 20° . Die Länge der senkrechten Striche gibt die Grösse der Vertrauensintervalle wieder. Wegen der Bedeutung der schrägen Geraden siehe Text

Wir vergleichen nun die experimentell gefundenen Werte von D mit theoretischen Werten, die wir in folgender Weise gewinnen: Wir denken uns die Molekeln der einzelnen Substanzen S ersetzt durch Rotationsellipsoide, die wir durch die Länge ihrer Rotationsachse $2p$, durch die Länge der anderen Achse $2q$ und durch das daraus abgeleitete Achsenverhältnis

$$s = p/q \quad (9)$$

kennzeichnen. Für jede der Substanzen S wählen wir p und q so, dass Ellipsoide und entsprechende Molekeln einerseits in ihren Volumina und andererseits in ihren

²⁹⁾ Der Wert für Methylstearat ist punktiert eingetragen, da er wenig zuverlässig ist.

³⁰⁾ Die Art der Darstellung ist gleich wie die von R. HÖBER in *Physikalische Chemie der Zellen und Gewebe*, Bern 1947, S. 14/15, gewählte.

hydrodynamischen Beweglichkeiten B übereinstimmen³¹⁾. Für diese «äquivalenten Ellipsoide»³²⁾ können wir nun B berechnen, während dies für die Molekeln selbst wegen ihrer unregelmässigen, ja nicht einmal fixierten Gestalt schwierig wäre³³⁾. (Natürlich tritt dafür nun die neue Schwierigkeit der Bestimmung von p und von q auf; dies wirkt sich aber bei der Diskussion der D -Werte, die wir unten geben werden, wenig aus.) Verwendet man noch Beziehung (4), so erhält man schliesslich die zuerst von PERRIN³⁴⁾ für die Diffusionskoeffizienten von Ellipsoiden angegebenen Formeln (wir geben diese Formeln in einer gegenüber PERRIN leicht modifizierten Gestalt)

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta\sqrt[3]{pq^2}} K(s), \quad (10)$$

wobei

k BOLTZMANN'sche Konstante
 T absolute Temperatur
 η Viskosität des Diffusionsmediums
 und

$$K(s) = \frac{\sqrt[3]{s}}{\sqrt{1-s^2}} \arccos s \quad (s < 1, \text{ abgeplattete Ellipsoide}), \quad (11)$$

bzw.

$$K(s) = \frac{\sqrt[3]{s}}{\sqrt{s^2-1}} \operatorname{Ar} \cosh s \quad (s > 1, \text{ gestreckte Ellipsoide}). \quad (12)$$

Die Funktion $K(s)$ ist in Fig. 2 dargestellt.

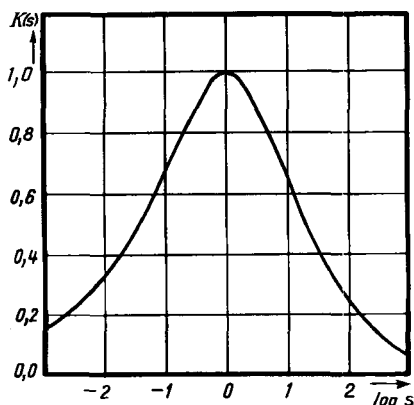


Fig. 2. Die Funktion $K(s)$

Setzt man $p = q$, so geht (10) in die bekannte STOKES-EINSTEIN'sche Formel

$$D = kT/6\pi\eta p \quad (13)$$

für Kugeln vom Radius p über. Wenn wir nun nach diesen Formeln D -Werte berechnen, so müssen wir beachten, dass solche Werte nur dann wirklich als Diffusions-

³¹⁾ Bei diesen Körpern hat der Beweglichkeitstensor mehrere, wesentlich verschiedene Bestimmungsstücke; der Skalar B wird durch Mittelung erhalten.

³²⁾ Unser Vorgehen entspricht, abgesehen von Einzelheiten, demjenigen von CH. SADRON, Proceedings International Rheological Congress Holland, Amsterdam 1949, I, S. 83, sowie von H. A. SCHERAGA & L. MANDELKERN, J. Amer. chem. Soc. **75**, 179 (1953).

³³⁾ Das Problem der hydrodynamischen Beweglichkeit von Körpern allgemeiner Gestalt wird eingehend behandelt von W. KUHN, H. KUHN & P. BUCHNER in Ergebnisse exakt. Naturw. **25**, 1 (1951).

³⁴⁾ F. PERRIN, J. Physique Radium [8] **7**, 1 (1936).

koeffizienten bezeichnet werden dürfen, wenn die Molekulargewichte von S und von M der Bedingung (5) genügen. Wenn wir also in (10) Daten einsetzen, die unseren Systemen mit Triolein entsprechen, für welche (5) zum Teil sicher nicht und zum Teil möglicherweise nicht erfüllt ist, so dürfen wir die erhaltenen Werte von D nur als fiktive Diffusionskoeffizienten bezeichnen. Auch als solche können sie uns aber als Bezugswerte für die Beurteilung der experimentell gefundenen Werte von D dienen. Um diese fiktiven D-Werte zu berechnen, benützen wir für η einen Wert von 0,786; der Wert wurde durch Herrn Dr. J. PETER³⁵⁾ an dem für die Diffusionsversuche verwendeten Mandelöl bestimmt³⁶⁾. Der Wert des Produktes pq^2 in Formel (10) berechnet sich nach

$$pq^2 = \frac{3}{4\pi} V_{\text{Ell}} \quad (14)$$

aus dem Volumen der äquivalenten Ellipsoide V_{Ell} , bzw. aus V_{Molekel} , dem Volumen der entsprechenden Molekeln, das nach Definition dem Volumen der Ellipsoide gleich ist. Für V_{Molekel} setzen wir an

$$V_{\text{Molekel}} = 1,1 \cdot MG_S \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3. \quad (15)$$

Proportionalität zwischen V_{Molekel} und MG_S darf dabei in erster Näherung wohl angenommen werden. Für die Proportionalitätskonstante wählen wir den angegebenen Wert, weil sich so z. B. für eine Substanz mit MG_S 1000, kugelförmigen Molekeln und einer um 20% aufgeweiteten, hexagonal dichtesten Kugelpackung³⁷⁾ ein Molvolumen von 1120 cm³ ergibt, d. h. ein Wert, der einer Dichte von 0,9 entspricht, die für eine organische Substanz nicht unplausibel ist³⁸⁾. Für s wählen wir – zunächst willkürlich – die Werte 1; 5; 10; 20. Die so errechneten fiktiven Werte von D sind in Fig. 1 in Abhängigkeit von MG_S eingetragen; für jeden Wert von s ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $-1/3$ ³⁹⁾.

Das Bild zeigt uns zunächst, dass der Einfluss des Achsenverhältnisses auf die Werte von D verhältnismässig klein ist. Wir erhalten die richtige Grössenordnung von D, auch wenn wir s nur ganz ungefähr angeben können. Bei der beabsichtigten Diskussion der Werte wirkt es sich also nur wenig aus, dass wir die genauen Abmessungen der äquivalenten Ellipsoide nicht kennen. An Hand von Molekelmodellen können wir abschätzen, dass bei IV bis VII s unter 5 liegt; für I und II ergeben sich Werte von ca. 15, für III ein solcher von 25. Diese Werte gelten für vollständig gerade Molekeln; da vermutlich die Molekeln von III etwas gekrümmt sind, ist der angegebene Wert von 25 wohl zu hoch⁴⁰⁾. Wir können somit feststellen, dass die fiktiven D-Werte der Substanzen S – allenfalls mit Ausnahme von III – in dem durch die Geraden mit $s = 1$ und $s = 20$ begrenzten Gebiet liegen. Eine Solvation der Molekeln, die wir

³⁵⁾ Wir danken Herrn Dr. J. PETER bestens für die Durchführung der Messungen.

³⁶⁾ E. KRUEGER, Z. physikal. Chem. **109**, 438 (1924), gibt für Mandelöl $\eta = 0,75$ Poise.

³⁷⁾ Siehe z. B. W. KUHN, Physikalische Chemie, 3. Aufl., Basel 1946, S. 14.

³⁸⁾ Die Werte für V_{Molekel} stimmen ungefähr überein mit dem, was man auf Grund der aus RÖNTGEN-Interferenzen bekannten Abmessungen der Molekeln berechnet.

³⁹⁾ Die eingezeichneten Geraden gelten auch für abgeplattete Ellipsoide mit – von oben nach unten betrachtet – folgenden Werten von s: 1; 0,18; 0,079; 0,036.

⁴⁰⁾ Wir beschränken uns darauf, gestreckte Ellipsoide zu betrachten; bei den meisten der Substanzen S ist es übrigens das Gegebene. Falls man es vorziehen sollte, in einzelnen Fällen abgeplattete äquivalente Ellipsoide zu verwenden, so blieben die Schlussfolgerungen bezüglich der Lage der fiktiven Werte von D unverändert.

bis jetzt noch nicht berücksichtigt haben, würde alle D-Werte erniedrigen. Höhere Werte wären dann möglich, wenn wir in Abänderung der bei der Herleitung von (10) gemachten Voraussetzungen annehmen, dass die Ellipsoide im Diffusionsmedium gleiten. Reibungsloses Gleiten würde z. B. die Gerade für $s = 1$ um 0,18 Einheiten der Ordinatenachse nach oben verschieben⁴¹⁾. – Betrachten wir nun auch die experimentell gefundenen Werte, so stellen wir erstens fest, dass sie gegenüber den fiktiven Werten nach oben verschoben sind. Dieser Befund scheint gut gesichert: Eine Korrektur der fiktiven Werte nach unten (z. B. wegen Solvation) würde die Verschiebung noch vergrössern, und auch bei völligem Gleiten, fehlender Solvation und Kugelgestalt der Molekeln wären die fiktiven Werte wenigstens bei I und II niedriger als die gefundenen Werte. Ebensovien dürften allfällige Korrekturen der experimentellen Werte, mit denen wir wegen der in Abschnitt 3 erwähnten Fehlermöglichkeiten rechnen müssen, gross genug sein, um die Verschiebungen zum Verschwinden zu bringen. Allenfalls könnte der Befund durch eine abnorme Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten vorgetäuscht sein⁴²⁾. Wir haben bis jetzt noch nicht geprüft, ob die D-Werte überhaupt konzentrationsabhängig sind; im Bereich der von uns verwendeten sehr niedrigen Konzentrationen erscheint es wenig wahrscheinlich. Zweitens stellen wir fest, dass die Verschiebung einen Gang zeigt: Sie ist am grössten bei I und am kleinsten bei VII. Auch dieser Befund erscheint gesichert; der Gang würde noch verstärkt, wenn wir berücksichtigten, dass bei unseren Substanzen die Werte von s mit steigendem MG_s abnehmen. Unbestimmt bleibt wegen der schon erwähnten Unsicherheiten die Grösse der Verschiebungen; insbesondere können wir nicht genau sagen, für welchen Wert von MG_s die Verschiebung 0 wird. Bei $MG_s = 3430$ ist dies noch nicht oder gerade eben knapp der Fall.

Zum Vergleich sind in den folgenden Fig. 3–5 in ähnlicher Weise Diffusionskoeffizienten für andere Diffusionsmedien dargestellt; in den Fig. ist dabei jeweils nur die Gerade mit $s = 1$ eingezeichnet. Fig. 3 betrifft das Diffusionsmedium Benzol; die Werte entstammen der Zusammenstellung von JOHNSON & BABB⁸⁾⁴³⁾. Fig. 4 betrifft das Diffusionsmedium Wasser; wir haben für die Fig. die von HÖBER gewählten Werte übernommen⁴⁴⁾; der Bereich von MG_s erstreckt sich von 2 (Wasserstoff) bis $3 \cdot 10^6$ (Erythrocyruorin). Weiter sind – in Fig. 4 nicht eingetragen – Diffusionskoeffizienten von Substanzen mit noch grösseren Teilchen bestimmt worden⁴⁵⁾; die entsprechenden «Molekulargewichte» (es handelt sich um kolloide Substanzen, die nicht mehr Verbindungen im Sinne der klassischen Chemie sind) liegen zum Teil weit über 10^6 .

⁴¹⁾ Bei reibungslosem Gleiten gilt für eine Kugel vom Radius p : $B = 1/4 \pi \eta p$ (siehe z. B. H. LAMB, *Hydrodynamics*, New York 1942, S. 604). Damit wird aus (4) $D = kT/4 \pi \eta p$ gegenüber Formel (13), die bei Nichtgleiten gilt.

⁴²⁾ Siehe hiezu z. B. H.-G. ELIAS, *Z. makromol. Chem.* **37**, 261 (1958). Wir danken Herrn Dr. ELIAS, dass er uns auf diese Arbeit aufmerksam gemacht hat.

⁴³⁾ Es handelt sich dabei zur Hauptsache um Werte, die J. THOVERT, *Ann. Chim. Physique (Physique)* [9] **2**, 369 (1914), bei verschiedenen Temperaturen zwischen 6° und 25° bestimmt und auf 15° umgerechnet hat, wobei er annahm, dass $D\eta/T$ eine Konstante sei. Einige Werte stammen aus einer Arbeit von H. LEMONDE, *Ann. Chim. Physique (Physique)* [11] **9**, 539 (1938).

⁴⁴⁾ Das Bild ist fast identisch mit dem von HÖBER gegebenen³⁰⁾. Die Gerade ist zwar bei uns anders definiert als bei HÖBER, liegt aber praktisch gleich wie bei ihm.

⁴⁵⁾ J. PERRIN, *C. r. hebdomadaire Séances Acad. Sci.* **146**, 967; **147**, 474, 530, 594 (1908). Aus neuerer Zeit: J.-B. DONNET & CH. SADRON, *ibid.* **234**, 69 (1952).

Die Fig. 3 und 4 zeigen, dass, ähnlich wie bei Triolein, für kleine MG_s die experimentellen Werte von D höher als die entsprechenden fiktiven Werte liegen. Dieser Sachverhalt ist für die Diffusionsmedien Benzol und Wasser (auch für ähnliche, wie

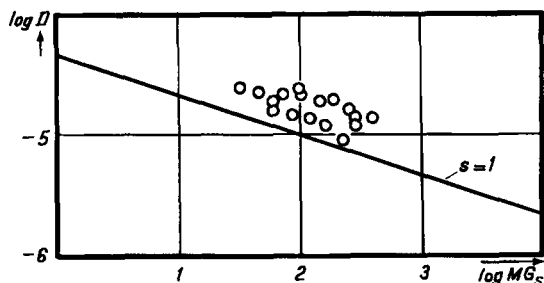


Fig. 3. Diffusionskoeffizienten D von Systemen mit Benzol als Diffusionsmedium bei 15° . Innerhalb des durch die wiedergegebenen Werte abgegrenzten Gebietes liegen noch 28 weitere Punkte; im Interesse der Übersichtlichkeit haben wir sie nicht eingetragen

z. B. Aceton) seit längerer Zeit bekannt und verschiedentlich diskutiert worden¹⁵⁾. Im übrigen ist bei Wasser der Bereich von MG_s so gross, dass für die höheren Werte von MG_s Bedingung (5) sicher erfüllt ist. Tatsächlich hat man in Bestätigung der Voraussagen von EINSTEIN und von v. SMOLUCHOWSKI festgestellt, dass für die Substanzen mit sehr hohen Molekulargewichten fiktive und experimentelle D -Werte übereinstimmen⁴⁶⁾; dieser Befund ist innerhalb der (allerdings hier recht weiten) Fehlergrenzen gut gesichert, vor allem auch deshalb, weil bei einzelnen der Substan-

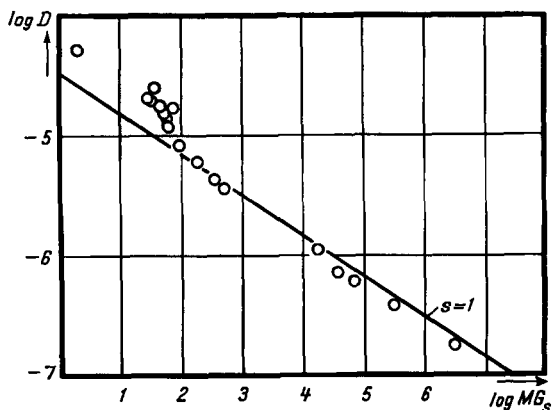


Fig. 4. Diffusionskoeffizienten D von Systemen mit Wasser als Diffusionsmedium bei 20°

zen Grösse und Gestalt der Teilchen direkt bestimmt werden konnten. Fig. 4 zeigt weiter, dass auch bei kleineren Werten von MG_s , bis hinunter zu $MG_s = 200$, experimentelle und fiktive Werte (für $s = 1$ berechnet) übereinstimmen. Im einzelnen bestehen hier aber die schon bei Triolein diskutierten Schwierigkeiten; deshalb sind wir nicht sicher, ob der Wert von 200 wirklich die untere Grenze für die Anwendbarkeit von (4) darstellt oder ob diese Grenze höher liegt.

Fig. 5 betrifft schliesslich das Diffusionsmedium Kautschuk. Kautschuk, insbesondere vulkanisierter, ist natürlich keine Flüssigkeit im üblichen Sinne; er be-

sitzt aber wie eine solche eine hohe «innere Beweglichkeit», die sich in recht grossen Werten der Diffusionskoeffizienten äussert, und es kann ihm wie einer Flüssigkeit eine Viskosität η zugeschrieben werden. Aus Versuchen über die Dämpfung von Deformationsschwingungen von Kautschukproben hat man η zu ca. 10^6 Poise bestimmt⁴⁶⁾. Spätere Untersuchungen ergaben, dass die Viskosität von Kautschuk

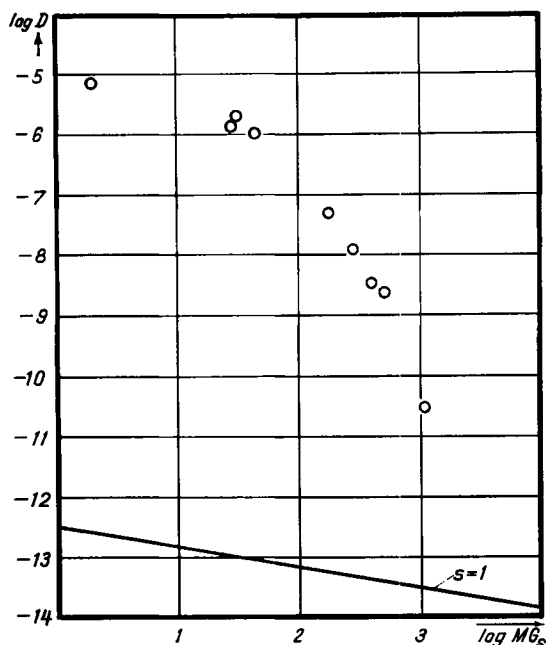


Fig. 5. Diffusionskoeffizienten von Systemen mit schwach vulkanisiertem Kautschuk als Diffusionsmedium bei 25°

stark frequenzabhängig ist⁴⁷⁾; der angegebene Wert von η gilt für eine Frequenz ω in der Grössenordnung von 10^{-2} bis 10^{-1} sec⁻¹. Die in Fig. 5 eingetragenen Werte von D sind einer früheren Darstellung¹⁰⁾ entnommen; die Gerade wurde für den Wert $\eta = 10^6$ Poise und $s = 1$ berechnet. Man sieht – in etwas anderer Weise wurde dies schon in ¹⁰⁾ gesagt –, dass alle experimentellen Werte von D gegenüber den fiktiven sehr stark nach oben verschoben sind. Die Grösse der Verschiebung nimmt mit steigendem $M\bar{G}_s$ ab; sie ist aber auch für $M\bar{G}_s = 1000$ noch sehr beträchtlich. Natürlich gilt dies zunächst nur für den angegebenen Wert von η bzw. für die zu seiner Messung verwendete Frequenz. Es ist aber bemerkenswert, dass eine solche Feststellung, sei es auch nur für eine Frequenz oder für einen beschränkten Frequenzbereich, überhaupt gemacht werden kann.

Zusammenfassend stellen wir fest: Das in dieser Arbeit neu untersuchte Diffusionsmedium Triolein verhält sich ähnlich wie die drei anderen betrachteten früher untersuchten Medien: Für kleine Werte von $M\bar{G}_s$ sind die beobachteten Werte von

⁴⁶⁾ A. J. A. VAN DER WYK, Rubber Technology Conference London 1938, S. 985.

⁴⁷⁾ J. H. DILLON, I. B. PRETTYMAN & G. L. HALL, J. applied Physics **15**, 309 (1944); W. KUHN & O. KÜNZLE, Helv. **30**, 839 (1947).

D in allen Fällen grösser als die fiktiven; die Differenzen zwischen gefundenen und fiktiven Werten werden mit wachsendem MG_S kleiner. Bei Triolein ist diese Erscheinung deutlicher ausgeprägt als bei Wasser und Benzol; in noch stärkerem Masse tritt sie bei Kautschuk auf. Der Wert von MG_S , von dem ab die gefundenen und die fiktiven Werte zusammenfallen, scheint um so grösser zu sein, je grösser MG_M ist. Dieser letztere Befund stimmt überein mit dem, was man auf Grund von Bedingung (5) erwartet.

5. Beziehungen zum mechanischen Verhalten der Diffusionsmedien

Einzelne der in Abschnitt 4 besprochenen Befunde sind bereits theoretisch behandelt und auch weitgehend gedeutet worden. KUHN⁴⁸⁾ ist es z. B. gelungen, für Kautschuk eine quantitative Beziehung zwischen der Grösse der Werte von D, insbesondere ihrer Abhängigkeit von MG_S , und dem Relaxationszeitspektrum aufzustellen, das seinerseits aus dem Verhalten von Kautschuk bei einer äusseren mechanischen Beanspruchung ermittelt werden konnte. GIERER & WIRTZ⁴⁹⁾ haben zur Deutung der Versuche mit niedrigmolekularen Diffusionsmedien den Begriff Mikroréibungsfaktor eingeführt und die ungefähre Grösse dieses Faktors berechnet. Mehrere Autoren haben sich mit der Deutung von Selbstdiffusionskoeffizienten befasst⁵⁰⁾.

Hier soll mit anderer Zielsetzung und in etwas anderer Weise als in den genannten Arbeiten versucht werden, die Befunde einheitlich und in ihrer Gesamtheit zu verstehen, ohne dabei spezielle molekulare Modelle zu verwenden. Es liegt nahe, dies zu versuchen, da alle vier hier besprochenen und voneinander recht verschiedenen Diffusionsmedien sich insofern gleich verhalten, als die Unterschiede zwischen experimentellen und fiktiven Werten von D stets das gleiche Vorzeichen haben. Da wir hier nur qualitative Betrachtungen anstellen werden, geht unser Versuch einer Deutung weniger weit als die oben erwähnten Arbeiten.

Wir gehen aus von einer neuen Formulierung der Befunde des Abschnitts 4, wobei wir uns einer schon in ¹⁰⁾ verwendeten Ausdrucksweise bedienen: Wir benutzen nämlich die Werte von D, um aus ihnen auf Grund der Beziehungen (10), (14) und (15) und unter geeigneten Annahmen über s die Viskositäten der Diffusionsmedien zu berechnen. Falls dabei MG_S gegenüber MG_M genügend gross ist, sind die so errechneten Werte – wir bezeichnen sie mit η_D – wirkliche Viskositäten und zahlenmässig gleich der Viskosität η , die wir bei einer äusseren mechanischen Beanspruchung des betreffenden Diffusionsmediums beobachten; falls dagegen MG_S klein gegenüber MG_M ist, haben wir die Werte wiederum als fiktiv zu bezeichnen. In Fig. 6 sind solche fiktiven Viskositäten wiedergegeben. Die Figur ist, was die Diffusionsmedien Wasser und Kautschuk betrifft, identisch mit einer bereits früher gegebenen¹⁰⁾. Neu sind die Angaben für Triolein⁵¹⁾; weiter sind die in üblicher Weise ermittelten Viskositäten η der Diffusionsmedien als waagrechte gestrichelte Geraden eingetragen. Man sieht, dass die Werte von η_D bei allen 3 Medien den gleichen Gang besitzen: η_D ist jeweils klein bei Substanzen mit kleinem MG_S , es wächst mit steigenden Werten von MG_S ; von einem bestimmten, von Medium zu Medium verschie-

⁴⁸⁾ W. KUHN, O. KÜNZLE & A. PREISSMANN, *Helv.* **30**, 464 (1947); W. KUHN, *Z. makromol. Chem.* **6**, 224 (1951).

⁴⁹⁾ A. GIERER & K. WIRTZ, *Z. Naturf.* **8a**, 532 (1953).

⁵⁰⁾ Siehe den in ⁵⁾ genannten Artikel von ROBINSON & STOKES, dazu noch z. B. S. PETER, *Z. Naturf.* **9a**, 98 (1954).

denen Wert von MG_S an wird es konstant und ist dann gleich der «gewöhnlichen» Viskosität η . Diese Feststellungen enthalten an sich nicht mehr als das, was in anderer Weise in Abschnitt 4 gesagt wurde. Es bestehen sogar, wie bereits in ¹⁰⁾ ausgeführt und hier durch das Wort «fiktiv» ausgedrückt wurde, Bedenken gegen die neue Formulierung, denn die festgestellte Inkonzanz von η_D ist in Widerspruch mit der von uns stillschweigend bei allen Berechnungen gemachten Voraussetzung,

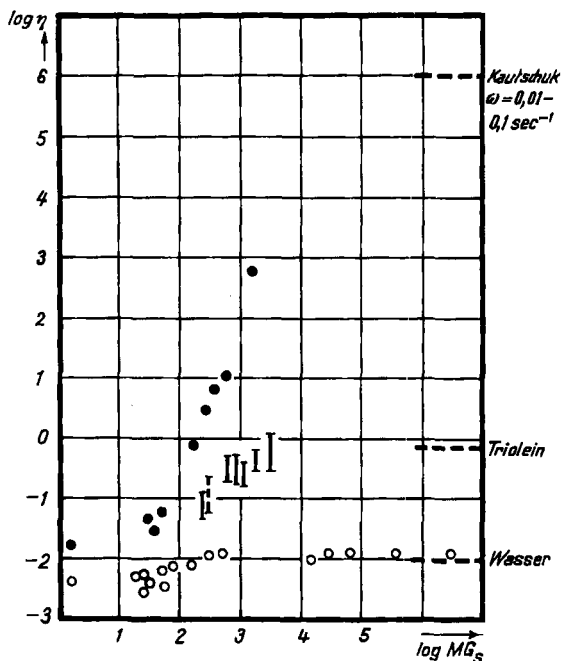


Fig. 6. Fiktive Viskositäten von Wasser (○), Kautschuk (●) und Triolein (I) in Abhängigkeit von MG_S

Für die Bedeutung der waagrecht gestrichelten Geraden siehe Text

dass die Diffusionsmedien NEWTON'sche Flüssigkeiten mit einer *per definitionem* konstanten Viskosität seien. Auf der anderen Seite ist aber zu sagen, dass uns heute verschiedene Experimente und Überlegungen das NEWTON'sche Verhalten nicht mehr als unter allen Umständen normal und selbstverständlich erscheinen lassen. Wir sind dazu gekommen, strenggenommen jede Flüssigkeit als viskoelastisch⁵²⁾ zu betrachten und das NEWTON'sche Verhalten eher als Spezialfall anzusehen. Insbesondere KUHN hat dabei gezeigt⁵³⁾, dass es in der Natur der viskoelastischen Substanzen liegt, eine Viskosität zu besitzen, die in ihrer Grösse von der Art der mecha-

⁵¹⁾ Die Bereiche der Werte von η_D sind gross; sie sind insbesondere grösser als diejenigen der entsprechenden Werte von D , da wir von s voraussetzen, dass es zwischen 1 und 20 liege. Bei den Diffusionsmedien Kautschuk und Wasser sind nur die Mittelwerte von η_D angegeben; das Diffusionsmedium Benzol wurde nicht berücksichtigt, da der Bereich von MG_S nur klein ist.

⁵²⁾ J. C. MAXWELL, Philos. Magazine [4] **35**, 129 (1868); E. WIECHERT, Ann. Physik Chem. N. F. **50**, 335, 546 (1893).

⁵³⁾ W. KUHN, Z. physikal. Chem. B **42**, 1 (1939).

nischen Beanspruchung abhängt; im speziellen ist die Viskosität bei einer periodischen Deformationsbeanspruchung – wir bezeichnen sie mit $\eta_{\sim}$ – frequenzabhängig: $\eta_{\sim}$ ist für kleine Frequenzen ω grösser als für grosse ω ; die Frequenzabhängigkeit wird dabei im einzelnen durch das Relaxationszeitspektrum der betreffenden Substanz bestimmt. Dies noch etwas verschärfend, können wir sagen: Aus den Ansätzen der Theorie der viskoelastischen Substanzen⁵⁴⁾ folgt, dass die Viskosität $\eta_{\sim}$, die eine solche Substanz bei einer periodischen Deformationsbeanspruchung zeigt, eine monoton fallende Funktion der Deformationsfrequenz ω ist. Dies gilt grundsätzlich für jede Substanz⁵⁵⁾, insbesondere für jede Flüssigkeit, wobei sich allerdings in vielen Fällen das Absinken der Werte von $\eta_{\sim}$ erst bei Werten von ω zeigen dürfte, die experimentell kaum zu erreichen sind. Bei hochmolekularen Stoffen ist die Erscheinung experimentell ohne weiteres nachzuweisen; wir verweisen z. B. auf die bereits erwähnten Versuche an Kautschuk⁴⁸⁾.

Es liegt nun nahe, eine Beziehung zu suchen zwischen der bei den Diffusionsversuchen festgestellten Veränderlichkeit von η_D und der eben geschilderten grundsätzlich stets vorhandenen Frequenzabhängigkeit von $\eta_{\sim}$. Wir überlegen uns dazu, dass das Diffusionsmedium M bei der Diffusion einer Substanz S durch die Bewegung der Molekeln von S innerlich deformiert und mechanisch beansprucht wird. Diese Beanspruchung ist unregelmässig und nicht periodisch. Wir können aber für die Bewegung charakteristische Zeiten Θ und damit auch Frequenzen $f = 1/\Theta$ definieren; z. B. können wir versuchsweise als charakteristische Zeit diejenige Zeit bezeichnen, die es braucht, bis eine Molekel durch Diffusion eine Strecke zurückgelegt hat, die gleich dem Durchmesser der Molekel ist. Die so definierte Zeit wächst mit zunehmender Grösse der diffundierenden Molekeln und mit kleiner werdenden Werten von D. Wir sind uns bewusst, dass unsere Definition von Θ bzw. von f in gewissem Masse willkürlich ist, und vor allem, dass die Bewegung der Molekeln eher durch eine Verteilung von Zeiten als durch eine einzige Zeit gekennzeichnet werden sollte. Immerhin ist zu bemerken, dass die festgestellte Abhängigkeit der Grösse Θ von D und MG_S auch bei gewissen Abänderungen der Definition von Θ erhalten bliebe. Wenn wir nun die innere Beanspruchung der Flüssigkeit durch Diffusion mit der charakteristischen Frequenz f als gleichwertig betrachten mit derjenigen, die bei einer äusseren mechanischen Beanspruchung mit einer gleich grossen Frequenz auftritt, so ist die Variabilität der aus Diffusionskoeffizienten berechneten Viskositätswerte zurückgeführt auf die bekannte Frequenzabhängigkeit der Viskosität bei einer äusseren Deformationsbeanspruchung. Diese Auffassung wird gestützt durch eine Abschätzung der entsprechenden Zahlenwerte. Der Einfachheit halber betrachten wir dabei die Molekeln als Kugeln, deren Durchmesser $2p$ wir aus (14) und (15)⁵⁶⁾ berechnen. Nach der bekannten Beziehung

$$\Theta = (2p)^2/2D \quad (16)$$

erhält man weiter Θ und daraus f . In dieser Weise ergibt sich zunächst für das Diffusionsmedium *Wasser* aus dem grössten der angegebenen Werte von D ($MG_S = 2$)

⁵⁴⁾ B. GROSS, *Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity*, Paris 1953.

⁵⁵⁾ Dabei ist lediglich vorauszusetzen, dass sich die Substanz «linear» verhält; dies ist allerdings vor allem bei festen Stoffen und grossen Deformationen oft nicht der Fall.

⁵⁶⁾ Um konsequent zu sein, berechnen wir $2p$ stets nach (14) und (15), obwohl z. B. bei H_2 die Abmessungen der Molekel besser aus anderen Quellen zu gewinnen wären.

f zu $4 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$. Bei einer äusseren mechanischen Beanspruchung mit einer Frequenz dieser Grössenordnung⁵⁷⁾ ist zu erwarten (wenn auch experimentell kaum nachzuweisen), dass $\eta_{\sim}$ kleiner als der statische Wert η von 0,01 Poise ist. In Übereinstimmung damit ist auch der Wert von η_D (0,005 Poise) kleiner als der statische. Für $MG_S > 2$ sind die Werte von f kleiner als $4 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$; bei diesen kleineren Frequenzen dürfte $\eta_{\sim}$ ungefähr 0,01 Poise sein. Andererseits ist für $MG_S > 2$ auch η_D ungefähr 0,01 Poise. – Als zweites Beispiel betrachten wir *Kautschuk*. Aus dem kleinsten der angegebenen Werte von D ($MG_S = 1086$) folgt $f = 3 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$. Bei einer gleich grossen Frequenz dürfte $\eta_{\sim}$ wesentlich kleiner sein als beispielsweise 10^6 Poise, wie man es für $\omega = 10^{-2}$ bis 10^{-1} sec^{-1} beobachtet (siehe z. B.⁴⁷⁾). In Übereinstimmung damit ist der Wert von η_D (10^3 Poise) ebenfalls wesentlich kleiner als 10^6 Poise; noch kleinere Werte von η_D erhält man für $MG_S > 1086$. – Schliesslich ergibt sich im Falle von *Triolein* für die Substanz mit $MG_S = 3430$, bei der fiktiver und experimenteller Wert von D ungefähr übereinstimmen, f zu 10^6 sec^{-1} . Es ist möglich (und soll experimentell geprüft werden), dass $\eta_{\sim}$ für $\omega = 10^6 \text{ sec}^{-1}$ und erst recht für grössere Werte von ω kleiner ist als der statische Wert von η von 0,786 Poise; damit in Übereinstimmung wäre der Befund, dass η_D für $MG_S > 3430$ ebenfalls kleiner ist als der statische Wert.

Nach den in diesem Abschnitt wiedergegebenen Überlegungen sind die beobachteten Gesetzmässigkeiten der Diffusionskoeffizienten eine allgemeine Konsequenz der viskoelastischen Natur der Diffusionsmedien. Es sind weitere Untersuchungen nötig um zu prüfen, ob diese Auffassung die Erscheinungen auch quantitativ wiedergibt und ob gegebenenfalls noch andere Effekte, insbesondere bei den niedrigmolekularen Diffusionsmedien, zu berücksichtigen sind.

Diese Untersuchung gehört zu einem vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützten Forschungsprojekt; wir danken bestens für die uns gewährten Mittel. Weiter dankt der eine von uns (R. J.) der *Esso Research Ltd.*, London, für ein Stipendium, das er während des Jahres 1958 empfing.

SUMMARY

Diffusion coefficients D were determined for several systems consisting of triolein (molecular weight 885) as diffusion medium and octadecane, methylstearate and several stearates of polyvalent alcohols as diffusing substances, the molecular weight of the latter ranging from 254 to 3430. The experimental values of D are higher than those which can be calculated from the formulae given by EINSTEIN, STOKES, and PERRIN. The differences between calculated and observed values are greatest for the diffusing substances of low molecular weight and decrease almost to zero for the substance of highest molecular weight. These findings obtained with triolein as diffusion medium are compared with what is known about the molecular weight dependency of diffusion coefficients in the diffusion media benzene, water, and rubber. Finally an attempt is made to establish a relationship between the values of D and the mechanical properties, especially flow properties, of the diffusion media in question.

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel

⁵⁷⁾ Siehe z. B. W. KUHN in ⁵³⁾, S. 19.