

Über die theoretische Begründung der von Smittenberg und Mulder empirisch hergeleiteten Dichtebeziehungen innerhalb homologer Kohlenwasserstoffreihen*

Von K. WISSEROTH**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Z. Naturforschg. 9b, 204–206 [1954]; eingegangen am 25. September 1953)

Die empirischen Parameter in der Dichtebeziehung für homologe Kohlenwasserstoffreihen nach Smittenberg und Mulder lassen sich mit Hilfe einfacher Vorstellungen auf die Volumen- und Packungsverhältnisse der Moleküle reduzieren. Dabei erweist sich ein Parameter (z) als nur von den Volumenverhältnissen abhängig und erlaubt damit die Bestimmung einiger einzelner Molekülvolumina.

Nach Smittenberg und Mulder¹ lassen sich die Dichten (ϱ) innerhalb homologer Kohlenwasserstoffreihen mit bemerkenswerter Genauigkeit durch eine Beziehung folgender Form darstellen:

$$\varrho = \varrho_{\infty} - \frac{K}{n+z} \quad (1)$$

Hierin bedeutet: n = Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül, ϱ_{∞} , K und z empirische Parameter, die sich in geeigneter Weise bestimmen lassen.

Durch relativ einfache Vorstellungen läßt sich (1) theoretisch begründen. Man kann sich die höheren Homologen einer Kohlenwasserstoffreihe — z. B. die *n-Paraffine* — durch fortgesetzte Aneinanderlagerung kugelförmiger Teilchen entstanden denken. Das Gesamtvolumen der zum höheren Glied vereinigten Teilchen wird infolge Überlappung gewisser Teilchenzonen (Abb. 1) bei der Verbindungsbildung kleiner sein als die Volumensummen der unverbundenen Teilchen. Beim Aufbau eines höheren flüssigen Kohlenwasserstoffes aus seinen in einem gewissen Flüssigkeitsvolumen ursprünglich vorhanden gedachten kleinsten Baueinheiten wird insgesamt ein Volumendefekt des von Materie besetzten Volumens resultieren. In den auf diese Weise vergrößerten Volumenanteil des unbesetzten Volumens können — bis auf Reichweite der zwischenmolekularen Kräfte — weitere Moleküle des entstandenen Kohlenwasserstoffes eindringen und damit eine Dichteerhöhung bewirken. Das relative unbesetzte Volumen seinerseits wird nun nicht unabhängig von der Molekülgröße sein, d. h. z. B. im Falle der *n-Paraffine* von der Ketten-

länge abhängen. Die Größe des unbesetzten Volumens wird vorwiegend von der zwischenmolekularen Wechselwirkung und der herrschenden Temperatur bestimmt. Da die thermische Ausdehnung — d. h. die Verlagerung der Schwingungsmittelpunkte der unter dem Einfluß von der Waalsscher Kräfte gegeneinander anlaufenden Teilchen — ein Koppelungsproblem der n im Molekül miteinander verbundenen

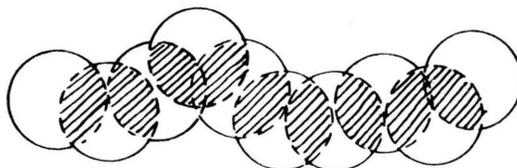


Abb. 1.

Einzelmassen ist, andererseits auch die statistische Anordnung eine Funktion der Molekülgröße sein wird, erscheint es naheliegend, das unbesetzte Volumen U_n innerhalb der Volumeneinheit der betrachteten Flüssigkeit formal in eine Potenzreihe mit dem Argument $1/n$ zu entwickeln:

$$U_n = u_0 + u_1 \frac{1}{n} + u_2 \frac{1}{n^2} + \dots \quad (2)$$

Wenn mit v_n das Volumen eines Teilchens, welches n Kohlenstoffatome enthält, bezeichnet wird, berechnet sich dann die Anzahl N_n^1 der in der Volumeneinheit enthaltenen Teilchen zu

$$N_n^1 = \frac{1}{v_n} \left[1 - \left(u_0 + u_1 \frac{1}{n} + u_2 \frac{1}{n^2} + \dots \right) \right] \quad (3)$$

¹ Recueil Trav. chim. Pays Bas 67, 813, 826 [1948].

* Vorliegende Arbeit ist ein Auszug der Dissertation des Verfassers (Hannover, Technische Hochschule, 1951).

** Jetzt: Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Oppau/Ludwigshafen a. Rhein.

Kohlenwasserstoff	ϱ_{∞}		K		\bar{z}	
	ber.	empir.	ber.	empir.	ber.	empir.
<i>n</i> -Alkane	0,856	0,8513 ± 0,0004	1,307	1,310 ± 0,007	0,823	0,82 ± 0,03
<i>n</i> - <i>a</i> -Alkene	0,858	0,8513	1,130	1,159 ± 0,01	—	0,50 ± 0,05
<i>n</i> -Alkyl-cyclopentane	—	0,8513	—	0,5984	± 0	± 0
<i>n</i> -Alkyl-cyclohexane	—	0,8513	0,580	0,5248	± 0	± 0
<i>n</i> -Alkyl-benzole	0,850	0,8513	—	— 0,0535 (— 0,1075)	—	— 4,00 (— 1,17)

Tab. 1. Vergleich der nach der im Vorstehenden entwickelten Theorie berechneten und der von Smittenberg und Mulder empirisch bestimmten Konstanten der Beziehung (1).

Für das Volumen der Paraffinmoleküle resultiert nach oben skizzierten Aufbauverfahren

$$v_n = n(v_1 - k) + k \tag{4}$$

v_1 = Volumen des kugelförmig gedachten Methanmoleküls,

k = überlapptes Volumen bei der C-C-Verbindungsbildung.

Nach der Definition der Dichte — Masse in der Volumeneinheit —

$$\varrho = N_n^1 m_n, \tag{5}$$

wobei sich die Masse m_n eines Teilchens mit n Kohlenstoffatomen leicht aus der chemischen Formel angeben läßt, folgt schließlich für den Fall der *n*-Paraffine:

$$\varrho \cong \frac{m_H}{v_1 - k} \cdot \left[(1 - u_0) a - \frac{a u_1 + (1 - u_0) \left(\frac{a k}{v_1 - k} - 2 \right)}{n + \frac{k}{v_1 - k}} \right] \tag{6}$$

m_H = Masse eines H-Atoms,
 $a = 13,91$.

Dabei wurde (2) auf die ersten beiden Glieder beschränkt. (6) zeigt Identität mit (1) im analytischen Bau. Die empirischen Parameter bei Smittenberg und Mulder erscheinen hier durch die Volumen- und Packungsverhältnisse der Moleküle bestimmt.

In analoger Weise lassen sich die weiteren von Smittenberg und Mulder angeführten homologen Reihen — *n*-*a*-Alkene, *n*-Alkyl-cyclopentane und -cyclohexane sowie *n*-Alkyl-benzole — behandeln, und darüber hinaus auch andere normalkettige Kohlenwasserstoffe.

Die Ermittlung der Koeffizienten in Entwicklung (2) aus den Molekülkonstanten würde die Rückführung der Dichten auf die Moleküleigenschaften gestatten. Daneben ist eine numerische Berechnung der fraglichen Größen u_0 und u_1 auch unter Verwendung einer von S u d g e n² für nicht assoziierte Flüssigkeiten angegebenen empirischen Beziehung, die eine Aussage über die Temperaturabhängigkeit der Dichten macht:

$$\varrho_T - \bar{\varrho} \cong \varrho_T = \varrho_0 \left(1 - \frac{T}{T_k} \right)^{0,3} \tag{7}$$

möglich.

ϱ_T = Dichte der Flüssigkeit bei der Temperatur T ,

$\bar{\varrho}$ = Dichte des mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Dampfes,

ϱ_0 = Dichte am absoluten Nullpunkt,

T_k = kritische Temperatur des Kohlenwasserstoffes.

v_1 und k lassen sich aus dem von S t u a r t³ angegebenen Radius der Wirkungssphäre des Methanmoleküls $r_{CH_3} = 2,0 \text{ \AA}$ bzw. aus dem röntgenographisch bestimmten C-C-Abstand = $1,54 \text{ \AA}$ ⁴ annähernd berechnen.

Tab. 1 gibt eine Gegenüberstellung der nach der im Vorstehenden entwickelten Theorie und der von Smittenberg und Mulder empirisch bestimmten Konstanten der Beziehung (1).

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Größen ist zufriedenstellend. Die eingeklammerten Werte (*n*-Alkyl-benzole) wurden so bestimmt, daß sie mit der vorgebrachten Theorie in Einklang sind; dabei geben sie den Dichteverlauf innerhalb der experimentellen Streugrenzen in glei-

² J. chem. Soc. [London] 1780 [1927]; 1055 [1929].

³ H. A. S t u a r t, Molekülstruktur S. 48, Springer 1934.

⁴ H. A. S t u a r t, loc. cit. S. 79.

Kohlenwasserstoff	Molekülvolumen in Å ³	
	aus z	nach S u d g e n
Äthylen	46,0	45,6
Benzol	88,9	87,0
Cyclopentan	92,0	87,6
Cyclohexan	110,0	105,2

Tab. 2. Vergleich der aus den empirischen z -Werten der Tab. 1 folgenden Teilchenvolumina mit den nach S u d g e n bestimmbaren „Nullpunktvolumina“.

cher Weise wie die korrespondierenden Werte der niederländischen Forscher wieder ⁵.

Eine besonders interessante Folgerung ist die Möglichkeit zur Bestimmung der Molekülvolumina einiger Kohlenwasserstoffe unter Verwendung der z -Werte. Gemäß der oben entwickelten Vorstellung folgt nämlich allgemein

$$z = \frac{v_R}{v_1 - k}, \quad (8)$$

worin v_R das Volumen eines in einer Paraffinkette substituierten beliebigen Moleküls bedeutet. Für den speziellen Fall, daß auch das substituierte Molekül

⁵ Vgl. die Dissertation des Verfassers.

ein m Kohlenstoffatome enthaltendes Kohlenwasserstoffmolekül (z. B. Benzol: $m = 6$; Naphthalin: $m = 10$) ist, gilt

$$z = \frac{v_R - m(v_1 - k)}{v_1 - k}. \quad (9)$$

So ergeben sich aus den empirischen z -Werten der Tab. 1 folgende Teilchenvolumina (Tab. 2).

Zum Vergleich sind in Spalte 3 der Tab. 2 die mit Hilfe von (7) berechneten „Nullpunktvolumina“ angegeben.

In ähnlicher Weise lassen sich die Teilchenvolumina von Acetylen, Naphthalin und anderen Molekülen bestimmen ⁶.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Braune sowie den Herren Prof. Dr. Gg. R. Schultze und Prof. Dr. H. A. Stuart möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit, bzw. der kritischen Diskussion derselben ausdrücken.

⁶ Inzwischen wurde die dargelegte Theorie durch Herrn Dr. v a n S c h o o t e n vom Koninklijke Shell-Laboratorium, Amsterdam, auf die homologen Reihen der α - und β -Alkyl-naphthaline angewendet, wie Verfasser durch briefliche Mitteilung erfuhr. Für das Volumen des Naphthalinmoleküls folgt danach aus dem Parameter z für α -n-Alkyl-naphthaline $136,9 \text{ \AA}^3$, β -n-Alkyl-naphthaline $134,2 \text{ \AA}^3$.

Isolierung der Hefezymohexase und ihre Kristallisation als Quecksilbersalz

Von OTTO WARBURG und KARLFRIED GAWEHN

Aus dem Max-Planck-Institut für Zellphysiologie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. 9b, 206–208 [1954]; eingegangen am 23. Januar 1954)

Die Isolierung und Kristallisation der Hefezymohexase wird beschrieben.

Anders als Muskelzymohexase ist Hefezymohexase nur im Verein mit gewissen Schwermetallsalzen imstande, Hexosediphosphat zu Triosephosphat zu spalten ¹. Zu den wirksamen Schwermetallen gehören z. B. Zink und 2-wertiges Eisen, während 3-wertiges Eisen unwirksam ist. Deshalb wird in einer Lösung, die Hefezymohexase, autoxydables Eisensalz und Hexosediphosphat enthält, je nachdem die Bedingungen anaerob oder aerob sind, der phosphorylierte Zucker gespalten oder nicht gespalten. Mit Hefezymohexase und Eisen läßt sich also in reinen Lösungen ein Pasteur-Effekt hervorrufen.

¹ O. Warburg u. W. Christian, Biochem. Z. 314, 149 [1943]. O. Warburg, Wasserstoffübertragende Fermente, Berlin 1948.

Offenbar wäre es für die Zellphysiologie von großer Bedeutung, das Zusammenwirken von Metallsalzen und Hefezymohexase zu erforschen und zu ergründen, warum die aus tierischen Zellen isolierte Zymohexase keiner Schwermetalle zu ihrer Wirkung bedarf; und wahrscheinlich führt der Weg zur Lösung dieser Probleme über die Isolierung der Hefezymohexase, die uns 1943, als wir die Muskelzymohexase kristallisierten, nicht gelang.

Wir beschreiben in dieser Arbeit eine sehr einfache Methode zur Isolierung der Hefezymohexase und ihre Kristallisation als Quecksilbersalz. Wir befreien dabei die Hefezymohexase durch Äthylen-diamintetraessigsäure von anderen Schwermetallsalzen und geben erst dann das Quecksilbersalz