

327. E. H. Riesenfeld und H. E. Riesenfeld: Der Gehalt an schwerem Wasser im Krystallwasser von Mineralien.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. September 1934.)

Die Löslichkeit von Alkali- und Erdalkalisalzen in gewöhnlichem und schwerem Wasser ist, wie Taylor¹⁾ zuerst beobachtete, sehr verschieden. Für Kochsalz ist die Löslichkeit in schwerem Wasser um 15 %, für Bariumchlorid sogar um 19 % geringer. Es besteht daher die Wahrscheinlichkeit, daß das Krystallwasser natürlich gebildeter, krystallwasserhaltiger Alkali- und Erdalkalisalze einen höheren Gehalt an schwerem Wasser hat als gewöhnliches Wasser. H. Beutler machte uns darauf aufmerksam, daß die zu erwartende Anreicherung groß genug sein könnte, um durch pyknometrische Messung feststellbar zu sein. Als Untersuchungs-Objekte wählten wir Polyhalit und Gips.

Nach Rühle²⁾ bestehen die Kalisalz-Lagerstätten des Bernburger Sattels, in der Reihenfolge der Entstehung numeriert, aus folgenden Schichten: 1) Anhydrit-Steinsalz, entstanden aus Gips-Steinsalz, 2) Anhydrit-Glauberit-Steinsalz, entstanden aus Anhydrit-Steinsalz, 3) Polyhalit-Steinsalz, entstanden aus Polyhalit, usw. Polyhalit ist das zuerst abgeschiedene krystallwasserhaltige Salz, das unverändert erhalten geblieben ist. Der Gips des Südharzes hat sich in der Weise gebildet, daß Anhydrit-Schichten sich infolge Berührung mit Wasser allmählich in Gips verwandelten. Polyhalit ist also ein geologisch sehr altes Mineral, dessen Bildungszeit recht genau bekannt ist; der untersuchte Gips ist in einer späteren Periode entstanden.

Zur Untersuchung wurde ein besonders schön ausgebildeter und daher sicherlich langsam auskrystallisierter Gips-Krystall benutzt und eine Polyhalit-Steinsalz-Stufe aus dem Berlepsch-Schacht Staßfurt. Über die Einzelheiten der Untersuchung braucht nicht berichtet zu werden, da das Ergebnis negativ war. Mit dem Krystallwasser aus Gips wurden nur wenige Versuche gemacht, die zeigten, daß seine Dichte, bezogen auf die des gewöhnlichen Wassers = 1, kleiner als 1.0001 ist. Genauer wurde das aus Polyhalit abdestillierte Krystallwasser untersucht. Die folgenden Zahlenwerte geben die Dichte von gewöhnlichem Wasser und von Polyhalit-Krystallwasser. Hierbei ist die mittlere Dichte des gewöhnlichen Wassers = 1 gesetzt. Es wurden

¹⁾ Taylor, Caley u. Euring, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4334 [1933].

²⁾ Ullmann, Enzyklopäd. d. techn. Chem. [Berlin-Wien 1915] **6**, 577.

stets Vergleichs-Versuche zwischen beiden Wasser-Arten angestellt. Die Versuchs-Temperatur schwankte um $\pm 0.01^{\circ}$ und betrug 29.0° .

Gewöhnliches Wasser	Krystallwasser
Einzelwerte: 0.999982	0.999971
1.000021	0.999962
1.000009	0.999957
0.999988	0.999961
0.999975	1.000044
1.000044	1.000060
0.999981.	—
Mittelwerte: 1.000000	0.999993

Der Unterschied im Mittelwert der Dichten liegt weit innerhalb der Fehlergrenzen. Der mittlere Fehler des Endergebnisses beträgt ± 0.000035 . Falls sich im Krystallwasser des Polyhalits überhaupt schweres Wasser angereichert hat, so kommen sicherlich weniger als 8 Mole D_2O auf 10000 Mole H_2O , wenn man annimmt, daß in gewöhnlichem Wasser 2 Mole D_2O auf 10000 Mole H_2O vorhanden sind.

Diese Versuche beweisen, daß im Krystallwasser von Mineralien keine derartige Anreicherung an D_2O stattgefunden hat, daß dieselben zur Gewinnung eines D_2O -reichen Wassers oder als bequemer Ausgangsstoff zur weiteren Anreicherung von D_2O in Wasser in technischem Maßstabe dienen können. Wenn im Krystallwasser von Mineralien das Verhältnis von $D_2O : H_2O$ größer als in gewöhnlichem Wasser sein sollte, so weicht es von diesem nur so wenig ab, daß man empfindlichere Verfahren als die Pyknometrie, z. B. die Auftriebs-Bestimmung, zur exakten Messung dieses Verhältnisses benützen müßte.

328. F. Micheel und F. Jung: Über die Oxy-tetronsäure.

[Aus d. Allgem. chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 1. September 1934.)

Die Oxy-tetronsäure (I), deren Synthese in einer vorläufigen Mitteilung kurz beschrieben wurde¹⁾, beansprucht sowohl deswegen Interesse, weil sie der einfachste Stoff vom Typ der Ascorbinsäure (Vitamin C) ist, als auch wegen ihrer großen chemischen Reaktionsfähigkeit. Ihre Konstitution ergibt sich aus folgenden Befunden: die Oxy-tetronsäure enthält 2 enolische Hydroxylgruppen, deren eine mit Alkali (Phenol-phthalein) titrierbar ist. Mit Diazo-methan wird ein neutraler Dimethyläther (II) erhalten. Dieser verhält sich bei der Behandlung mit überschüssiger Lauge in der Wärme wie ein Lacton: er verbraucht 1 Mol. Alkali unter Bildung eines Salzes. Bei der Spaltung der di-enolischen Doppelbindung mit Ozon geht der Dimethyläther in einen Glykolsäure-methylester über, dessen alkohol. Hydroxylgruppe mit dem Oxalyl-methyl-Rest verestert ist (III). Setzt man dies Ozonisierungsprodukt mit alkohol. Ammoniak um, so erhält man Oxamid und Glykolsäure-amid. Wie die Ascorbinsäure, so verbraucht auch die Oxy-tetronsäure zwei Atome Jod in saurer Lösung und

¹⁾ B. 66, 1291 [1933].